

Acrylsäure aus Glycerin;

von

Alfred Wöhlk.

Darstellung von Acrolein.

Die Methode zur Darstellung des Acroleins, die von ihrem Entdecker, Redtenbacher,¹⁾ angegeben ist, wird heute noch angewandt, aber ist doch im Laufe der Zeit etwas modificirt worden.²⁾ Nur E. Fischer³⁾ hat es in grösserer Menge und mit gutem Erfolg dargestellt, nämlich 1700 Grm. aus 12,5 Kilo Glycerin. — Da ich mit dieser Methode sehr lange beschäftigt war, will ich hier mittheilen, wie man mit Hülfe gewöhnlicher Laboratorienapparate Acrolein einigermassen leicht, wenn auch nicht in besonders grosser Menge auf einmal darstellen kann.

Das Verhältniss zwischen Glycerin und Kaliumbisulfat ist dasselbe wie das gewöhnliche, auch von E. Fischer angewandte. Ebenso benutze ich einen solchen Destillirapparat von Kupfer, wie in Fischer's „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate“ erwähnt ist. Dieser wird auf einen Gasapparat mit Rundbrenner gestellt und mit Kühlrohr, Vorstoss und Vorlage verbunden.

Als Vorlage dient ein Liter-Kolben, nach dessen Boden ein Glasrohr führt, welches mit dem Vorstoss durch ein Stück Kautschuckschlauch verbunden ist.

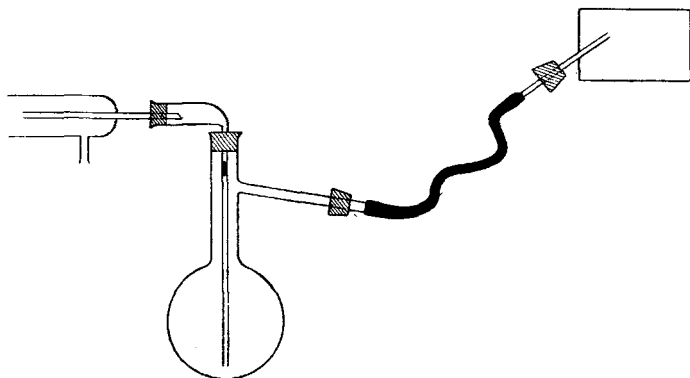
Auf das seitliche Rohr des Fractionirkolbens wird ein Pfropf angebracht, der zu dem Kühlrohr passt, welches später bei dem Abdestilliren von Acrolein benutzt wird. Weiter wird auf das seitliche Rohr des Fractionirkolbens ein Kautschuckschlauch befestigt, welcher an dem anderen Ende mit einem Stück Glasrohr verbunden ist.

¹⁾ Ann. Chem. 47, 120.

²⁾ Geuther u. Cartmell, das. 112, 2; Hübner, das. 114, 35; Romburgh, Bull. soc. chim. 36, 550; Aronstein, Ann. Chem. Suppl. III, 180.

³⁾ Ber. 20, 3388.

Dieses Glasrohr geht durch einen Pfropf, der genau zu dem Halse des Fractionirkolbens passt. Hierbei ist es leicht, wenn die Destillation fertig ist, abzubrechen und das Ueberdestillirte abzuschliessen. — Die Erhitzung des Destillirgefässes darf nicht zu gewaltig sein, da hierbei das Kupfer bedeutend angegriffen und die Ausbeute von Acrolein kleiner wird. Es wird gearbeitet mit 600 Grm. Glycerin, welches mit 1200 Grm. grob gepulvertem Kaliumbisulfat vermischt, 5 bis 6 Tage vor dem Destilliren in dem verschlossenen Destillirgefäss stehen muss, sonst bekommt man geringere Ausbeute.



Nach dem Verlaufe von $3\frac{1}{4}$ — $3\frac{1}{2}$ Stunden ist die Destillation zu Ende, was man daran sieht, dass keine Oeltropfen mehr im Kühlrohr sichtbar sind. (Fortgesetzte Destillation vermehrt die Menge von schwefliger Säure.)

Während der ganzen Destillation wird die Vorlage mittelst einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz gut gekühlt. Hierbei bildet sich in der Vorlage eine Eiskruste, was vortheilhaft ist.

Im Anfange der Destillation merkt man deutlich den Acroleingeruch am Ende des Kautschukschlauches, welcher im Zugloch liegt; aber nach kurzer Zeit merkt man nichts mehr, da das Destillat nun über dem Ende des Glasrohres steht, welches nach dem Boden der Vorlage geht.

Das Destillat wird nun mit 65—68 Grm.¹⁾ fein zerriebener

¹⁾ Eine grössere Menge (ungefähr 200 Grm.) rief eine Polymerisation von beinahe allem Acrolein hervor, als dieses abdestillirt werden sollte.

Bleiglätte gesättigt, wobei eine Wärmeentwicklung stattfindet; aber diese dient zum Schmelzen des Eises, ohne dass merkbare Mengen Acrolein entweichen. Nun wird das Acrolein auf dem Wasserbade abgetrieben, indem der Fractionirkolben mit einem Allihn'schen Kühlrohr und dieses direct mit einem kleineren Fractionirkolben verbunden ist, der in einer Kältemischung gekühlt wird. Auch hier geht zum Boden der Vorlage ein Glasrohr, das durch ein Stück Kautschuckschlauch mit dem Kühlrohr verbunden ist.

In der Vorlage befinden sich 15—20 Grm. trocknes Chlorcalcium, das nicht basisch sein darf.

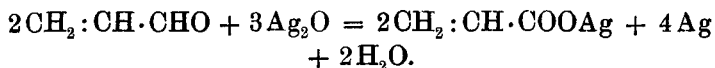
Der Destillirkolben wird mit Thermometer versehen, auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Acrolein — mit Ausnahme der Menge, die das Wasser löst — in 25—25 Minuten überdestillirt. Das Thermometer zeigt 52°—53°, aber zum Schluss 60°, da auch ein wenig Wasser übergeht. Allihn's Kühlrohr wird angewandt, da das Acrolein, wenn der ganze Apparat dicht ist, in das Kühlrohr hinaufsteigt; wenn dieses dann nicht geräumig ist, so geht das Acrolein in den Destillirkolben zurück und kann hier ein explosionsartiges Kochen hervorrufen. Nach einigem Stehenlassen (2—4 Stunden) wird das trockne Acrolein beinahe ohne Polymerisation abdestillirt, wobei das Thermometer 52°—52,5° zeigt.

So bekommt man 83—92 Grm. Acrolein aus 600 Grm. Glycerin. In einem Falle, wo 600 Grm. einmal krystallisirtes Glycerin verwandt wurde, war die Ausbeute nur 65 Grm. Es muss also offenbar eine passende Wassermenge im Glycerin enthalten sein.

Während der Darstellung von Acrolein ist es wohl nothwendig, schnell zu arbeiten, um Polymerisation zu vermeiden; hat man aber erst das trockne Acrolein, so ist es einigermaassen haltbar, wenn nur Luft und Licht ausgeschlossen sind. — So habe ich 50 Grm. Acrolein einen Monat lang stehen lassen, ohne dass es merkbar polymerisirt schien. Eine andere Portion, die einige Tage gestanden hatte, wurde mit einem nur geringen Verlust umdestillirt.

I. Acrylsäure aus Acrolein durch Oxydation mit Silberoxyd.

Diese Methode, die ursprünglich von Redtenbacher¹⁾ angegeben ist, hat Claus²⁾ später verbessert, indem er nicht das trockne Acrolein, sondern das in Wasser gelöste, mit frisch dargestelltem und ausgewaschenem Silberoxyd oxydirt. Da kein Gewichtsverhältniss angegeben ist, habe ich (Präparat A) eine solche Menge Acrolein verwandt, dass alles Silberoxyd in acrylsaures Silberoxyd umgewandelt gedacht werden konnte:



Bei einem anderen Präparat (B) wurde die doppelte Menge Acrolein verwandt.

Das ausgespülte Silberoxyd befindet sich mit wenigem Wasser in einem 2-Literkolben mit Kühlrohr, und das Acrolein, in 5 Theilen Wasser durch Schütteln gelöst, wird zugesetzt. Hierbei findet eine recht bedeutende Wärmeentwicklung statt. Nachdem der Apparat ein paar Tage mit einem undurchsichtigen Tuch bedeckt gestanden hat, ist der Acroleingeruch (bei A) beinahe verschwunden. Der Inhalt des Kolbens wird in eine Schale übergeführt, und die auf der inwendigen Seite des Kolbens festsitzenden gelbbraunen Krystalle (Silberacrylat im etwas reducirten Zustande) abgelöst.

Es wird kohlen-saures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei scheidet sich ein dichter, bräunlicher Schaum³⁾ aus, welcher klares Filtriren hindert. Es wird deswegen fast bis zur Trockenheit eingedampft, 10 procent. Schwefelsäure zugesetzt und nun

¹⁾ Ann. Chem. 47, 125.

²⁾ Das. Suppl. II, 123.

³⁾ Die schwarze Mischung zeigt sich nach Filtriren bei Verdünnung mit Wasser als eine vollständig klare Lösung; durch Ansäuern mit Schwefelsäure wird ein brauner Niederschlag ausgeschieden, der beim Auswaschen mit Wasser wieder zum Theil gelöst wird und aus dieser Lösung mit Säuren wieder ausgeschieden wird. Der Niederschlag enthält 73,64 % Ag, die schwefelsaure Lösung ist dagegen silberfrei. Es scheint also unlösliches Silber gebildet zu sein. E. B.

klar filtrirt. Hierbei bekommt man eine schwach gelbliche Lösung, aus der die Acrylsäure über offenem Feuer entweder mittelst Wasserdampfs oder unter Durchleiten von Kohlensäure abdestillirt wird. Bei *A* werden aus 28 Grm. Acrolein 550 Ccm. eines wie dünner Essig riechenden Destillates gewonnen, das nur 5,5 Grm. Acrylsäure enthält ($= 15,3\%$ der theoretischen Ausbeute).

Aus Präparat *B*, wobei 56—58 Grm. Acrolein und dieselbe Menge Silberoxyd, wie unter *A*, verwandt wurde, erhielt man nach Oxydiren eine Flüssigkeit, die furchtbar nach Acrolein roch. Dieses konnte bei Durchleiten von Luft weder entfernt, noch vollständig oxydirt werden. Es wird 10procent. Schwefelsäure zugesetzt und filtrirt, wobei man eine gelbe Lösung bekommt. Wie unter *A* wird die Acrylsäure abdestillirt, wobei das Acrolein sich beinahe vollständig polymerisirt und sich in braunen, harzigen, geschmolzenen Klumpen ausscheidet.

2480 Kubikcm. Destillat werden gewonnen, das 19,75 Grm. Acrylsäure enthält ($= 38,13\%$ der theoretischen Ausbeute, aus dem verwandten Silberoxyd berechnet).

Die Säure nach *A* wird in das Bleisalz übergeführt, indem unter Erwärmen auf dem Wasserbade die ungefähr berechnete Menge von Bleiweiss (oder Oxyd) zugefügt, warm filtrirt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft wird.

Während des Eindampfens wird Acrylsäurelösung zugefügt, wobei man die Lösung beständig sauer hält; so wird ein schönes Präparat gewonnen und die Bildung von basischem Salz soweit wie möglich vermieden. Das Bleisalz scheidet sich bisweilen in mehrere Zoll langen, prachtvollen, seideglänzenden, dünnen Nadeln aus. Das Salz, das man aus der Mutterlauge beim Eindampfen gewinnt, ist etwas basisch und nicht so schön krystallisirt. Es hält leicht Mutterlauge zurück und wird deswegen über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Analyse.

Das Salz, in warmem Wasser gelöst, wird mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und dadurch die Bleimenge als Bleisulfat bestimmt.

0,901 Grm. geben 0,793 Grm. PbSO_4 , woraus $60,12\%$ Pb	} Theorie
0,755 Grm. geben 0,658 Grm. PbSO_4 , woraus $59,54\%$ Pb	

Die Säure wird beim Eindampfen mit kohlensaurem Natron in acrylsaures Natron übergeführt. Hierbei scheidet sich das

Natronsalt in der von Claus näher beschriebenen, charakteristischen Weise und in eigenthümlicher Form („dendritenförmig“) aus.

Auch hier wird beobachtet, wie leicht die acrylsauren Salze Säure abgeben; denn wenn auch die Flüssigkeit zuerst merkbar sauer ist, wird sie doch nach einigem Abdampfen eine merkbare alkalische Reaction zeigen. Die Na-Menge wird nach Claus als kohlen-saures Natron bestimmt. Beim Glühen im Platintiegel bläht sich das Salz sehr stark auf und wird bedeutend verkohlt. Deswegen lasse ich das Salz bei niedriger Temperatur verkohlen, kühle es ab, setze 1—2 Kubikcm. Wasser hinzu und trockne es im Trockenschrank. Die leichten Kohlen liegen nun über dem ausgelaugten kohlen-sauren Natron, wonach sie bei vorsichtigem Glühen leicht und vollständig verbrennen. Eventuell muss man die Auslaugeoperation wiederholen, wonach beim Glühen reines kohlen-saures Natron zurückbleibt.

Analyse I.

Bei einfachem Glühen des Salzes bleibt ein grüliches Na_2CO_3 zurück, während einiges Na weggegangen zu sein scheint.

0,750 Grm. geben 0,418 Grm. Na_2CO_3 , woraus 24,19 % Na (Theorie 24,47 %).

Analyse II.

0,5205 Grm. geben 0,2957 Grm. Na_2CO_3 , woraus 24,66 % Na; hiermit stimmt die alkalische Reaction des Salzes gut überein.

II. Acrylsäure durch Ueberführen von Acrolein in β -Chlorpropionaldehyd und Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der hieraus dargestellten β -Chlorpropionsäure.

Geuther und Cartmell¹⁾ haben gefunden, dass trocknes Acrolein eine grosse Menge von trockenem Chlorwasserstoff aufnimmt und dabei in unlösliches „salzsaures Acrolein“ (s. β -Chlorpropionaldehyd) übergeht. Krestownikoff²⁾ oxydirte diesen Aldehyd mit starker Salpetersäure und kam dabei zu β -Chlorpropionsäure. Da nun die β -Chlorpropionsäure bei Behandlung mit Kali sehr leicht Chlorwasserstoff abgibt, hat

¹⁾ Ann. Chem. 112, 3.

²⁾ Jahresber. 1880, S. 696.

Moureu¹⁾ hierdurch eine Darstellungsmethode von Acrylsäure angegeben. Moureu giebt an, dass 1000 Grm. Acrolein ihm 750 Grm. Acrylsäure geben. Einen so glänzenden Erfolg konnte ich — selbst beim sorgfältigsten Arbeiten — nicht erreichen, muss aber doch einräumen, dass die Methode zu einer reinen Acrylsäure führt und ungleich besser ist, als die Methode, die auf Oxydation durch Silberoxyd beruht.

Indem ich genau die Angaben von Moureu auch bezüglich der Gewichtsverhältnisse befolge, muss ich doch gewisse präparative Vorsichtsmaassregeln angeben, die ich nach mehreren wiederholten Darstellungen als nöthig gefunden habe.

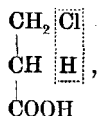
Ich arbeite mit 82—91 Grm. Acrolein, das in einem passenden Kolben, in Kältemischung gestellt, im Laufe von ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt wird. Hierbei findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Beim Durchleiten von Luft wird der Ueberschuss von Chlorwasserstoff entfernt. Wenn der hierbei entstandene β -Chlorpropionaldehyd mit starker Salpetersäure ($D = 1,47$) oxydirt werden soll, so muss es in kleinen Portionen von nicht mehr als ca. 15 Grm. geschehen, da die Reaction sonst zu gewaltsam wird. Der grossen Wärmeentwicklung wegen muss der Kolben, in welchem man das Oxydiren vornimmt, in der Nähe eines gut wirkenden Zugloches angebracht und mit Eiswasser gekühlt werden. Weiter muss man während der Oxydation den Kolben ganz ruhig halten und ihn nicht drehen oder schütteln, da die Reaction sonst so gewaltsam werden kann, dass ein Theil des Inhaltes aus dem Halse des Kolbens spritzt. Wenn die Oxydation vorüber ist, dampft man in einer Schale auf dem Wasserbad ein, wobei man ein gelbliches Oel bekommt, das beim Kühlen auf Eis schnell zu einer talgartigen Masse kleiner, weisser Krystalle von β -Chlorpropionsäure erstarrt. Diese schliessen jedoch Stickstoffoxyde ein, und zu deren Entfernung — was nöthig ist, um eine reine Acrylsäure zu bekommen — muss man die Säure wiederholt auf dem Wasserbade nach Zusatz von wenig Wasser eindampfen. Aber hierbei wird die Säure offenbar zum Theil gespalten. — Nach sorgfältigem Absaugen der öligen Mutterlauge, Trocknen erst zwischen

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 9, 386—392.

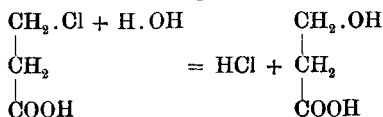
Filtrirpapier, dann längere Zeit über frisch gebranntem Kalk, hatte die Säure bei allen Präparaten den Schmelzp. 30° — 31° . Bei wiederholtem Erwärmen auf dem Wasserbade sank der Schmelzpunkt der Säure auf 28° — 29° ¹⁾ oder noch niedriger, (die aus der Mutterlauge mittelst Aether gewonnene Säure krystallisirt schwer oder gar nicht) und es wird jedesmal ein geringer Gewichtsverlust erlitten.

Otto und Beckurts²⁾ haben nun gefunden, dass die β -Chlorpropionsäure aus Hydracrylsäure und Chlorwasserstoff gebildet werden kann, während Fittig und Thomsen³⁾ für die β -Jodpropionsäure, welche in trockenem Zustand ziemlich beständig ist, finden, dass sie mit Wasser gekocht, völlig in 90,5 % Hydracrylsäure und 9,5 % Acrylsäure und Jodwasserstoff gespalten wird.

Vergleicht man hiermit die oben genannten Verhältnisse bei der von mir dargestellten β -Chlorpropionsäure und diesen Umstand, dass dieselbe beim Stehen (auch über CaO) je nachdem ein Oel ausschwitzt, dann ist es wahrscheinlich, dass die β -Chlorpropionsäure nicht in Acrylsäure und Chlorwasserstoff



welche beide flüchtig sind, sondern mit Wasser in Hydracrylsäure und Chlorwasserstoff gespalten wird.



Während Chlorwasserstoff verflüchtigt wird, bleibt die Hydracrylsäure, welche ölig ist, zurück und schwitzt aus. Dadurch kann man zugleich die kleinen, aber immer stattfindenden Gewichtsverluste beim Eindampfen erklären.

Ich habe bei zwei Präparaten die Menge des Chlorwasserstoffs bestimmt, den man durch Behandlung der β -Chlor-

¹⁾ Der Schmelzpunkt der Säure wird höchst verschieden angegeben (vgl. Beilstein's Handbuch). Moureu giebt 41° an.

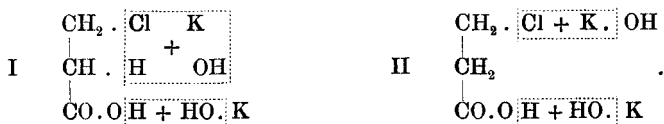
²⁾ Ber. 18, 226.

³⁾ Ann. Chem. 200, 81.

propionsäure mit etwas weingeistigem Kali nach Volhard bekommt. Im ersten Falle finde ich 26,37 % HCl, im anderen 26,25 % HCl, während die β -Chlorpropionsäure 33,64 % HCl abgeben sollte.

Diese Ergebnisse stützen wohl, aber beweisen natürlich nicht die Richtigkeit meiner Auffassung von der Spaltung der β -Chlorpropionsäure.

Die folgende Spaltung der Säure mit titrirtem Kali und nachfolgendem Abdestilliren der Acrylsäure nach Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure (titrirt) verläuft leicht, aber vielleicht nach verschiedenen Gleichungen:



Nach I bekommt man Acrylsäure, die übergeht, nach II Hydracrylsäure, die nicht aus der Lösung destillirt.

Bei dieser Darstellungsweise hat man einen Uebelstand in der grossen Flüssigkeitsmasse, die abdestillirt werden muss und wodurch die Acrylsäure in sehr verdünntem Zustande gewonnen wird. — Im Anfange der Destillation geht immer ein wenig Cyanwasserstoff über, der der Oxydation mittelst Salpetersäure entstammt; aber dieses wird nichts sagen, wenn nur die Acrylsäure nachher in ein Salz mittelst irgend eines Carbonates übergeführt wird.

Um die Säure zu identificiren, führe ich sie theils ins Bleisalz, theils ins Natronsalz über in der früher beschriebenen Weise. Das Bleisalz verschiedener Darstellung wird völlig weiss und schön krystallinisch.

Analysen:

I. 0,674 Grm. gaben 0,583 Grm. PbSO_4 , woraus 59,10 % Pb (Theorie 59,24 % Pb).

II. 0,594 Grm. gaben 0,516 Grm. PbSO_4 , woraus 59,34 % Pb (Theorie 59,24 % Pb).

III. 0,816 Grm. gaben 0,705 Grm. PbSO_4 , woraus 59,22 % Pb (Theorie 59,24 % Pb).

Bei einem Präparate wurde das Natronsalz dargestellt, aber ohne Zusatz von Acrylsäure während des Eindampfens; daher reagirte es auch stark alkalisch, war aber rein weiss.

Analyse:

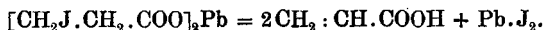
0,7115 Grm. gaben 0,415 Grm. Na_2CO_3 , woraus 25,31 % Na (Theorie 24,47 % Na).

Dass ich ein bei weitem nicht so gutes Ergebniss wie Moureu durch diese Acrylsäuredarstellung erreichen konnte, zeigen die folgenden Zahlen:

	Moureu	Wöhlk
β -Chlorpropionaldehyd aus Acrolein	87 %	ca. 89 %
β -Chlorpropionsäure aus β -Chlorpropionaldehyd	90 %	ca. 50 %
Acrylsäure aus β -Chlorpropionsäure	80 %	ca. 54,8 %
Acrylsäure, aus dem verwandten Acrolein berechnet	62,64 %	ca. 24,4 %

III. Acrylsäure aus Glycerinsäure.

Beilstein¹⁾, der Entdecker der Hydracrylsäure und der β -Jodpropionsäure, hat gezeigt, dass die Hydracrylsäure durch Erhitzen völlig in Wasser und Acrylsäure gespalten wird, und dass das Bleisalz der β -Jodpropionsäure durch Erhitzen in Jodblei und Acrylsäure zerfällt:



Wislicenus²⁾ hat diese Methode dadurch modificirt, dass er die β -Jodpropionsäure mit der berechneten Menge Bleioxyd zusammenreibt und dieses Gemisch erhitzt, wodurch er „eine sehr gute Ausbeute etwas Wasser enthaltender, sonst reiner Acrylsäure“ bekommt.

Darstellung der β -Jodpropionsäure.

Hierzu benutze ich die Methode, welche ausführlich in Levy's „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, II. Aufl.“ beschrieben ist.

Hier ist jedoch zu bemerken, dass bei der Darstellung der rohen Glycerinsäure Vorsicht nöthig ist, da die Reaction

¹⁾ Ann. Chem. 122, 372.

²⁾ Das. 166, 2.

zwischen der rauchenden Salpetersäure und dem verdünnten Glycerin nach einiger Zeit äusserst heftig ist. Darum soll man den gläsernen Cylinder, in welchem die Oxydation vor sich geht, abgekühlt halten.

Nach Eindampfen der rohen Glycerinsäure bis zum specifischen Gewichte 1,26 und Stehenlassen wird eine grosse Menge der zugleich gebildeten Oxalsäure ausgeschieden. Nun kann man die obenstehende Glycerinsäure decantiren, oder — ohne Verdünnung mit Wasser — absaugen.

Ich habe einmal die rohe Glycerinsäure in das Bleisalz¹⁾ übergeführt und dieses aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Bei der mühsamen Zerlegung der warmen Bleisalzlösung mit Schwefelwasserstoff wurden so aus 450 Grm. des Bleisalzes ungefähr 150 Grm. reiner Glycerinsäure vom specifischen Gewichte 1,26 dargestellt. Diese giebt mit Jodphosphor sogleich eine ziemlich gute Ausbeute einer schönen β -Jodpropionsäure. Aber die Darstellung der reinen Glycerinsäure in grösseren Mengen ist so beschwerlich, dass diese Methode sich nicht lohnt.

Die nach V. Meyer²⁾ aus roher Glycerinsäure dargestellte β -Jodpropionsäure ist immer selbst nach mehrstündiger Erhitzung auf dem Wasserbade von Jod gebräunt. Darum setze ich während der Erhitzung auf dem Wasserbade nach 1—2 Stunden ein wenig gelben Phosphor (ca. 0,2 Grm.) hinzu. Hierdurch wird so gut wie alles freie Jod entfernt. Wenn man nun die β -Jodpropionsäure aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bekommt man eine in prachtvollen, dünnen, glänzenden Blättern krystallisirende Säure; gleichzeitig geht allerdings auch der grösste Theil der Säure verloren, indem sie völlig mit Wasser in Jodwasserstoff, Hydracrylsäure und Acrylsäure gespalten wird.³⁾ Darum ziehe ich vor, die bei sämmtlichen und zu gleicher Zeit vorgenommenen Präparationen dargestellte rohe β -Jodpropionsäure in geschmolzenem Zustande in einen Warmwassertrichter zu giessen, unter Umrühren ein wenig warmes Wasser zuzusetzen, um zugleich entstandene phosphorige und

¹⁾ Mulder, Ber. 1876, 1902.

²⁾ Vgl. Levy's „Anleitung . . .“

³⁾ Fittig und Thomsen, Ann. Chem. 200, 81.

Phosphorsäure zu lösen, wobei gleichzeitig ein wenig amorpher Phosphor im Halse des Trichters sich ausscheidet. Nach dem Abkühlen erstarrt das Ganze zu einer etwas gelblich braunen Krystallmasse. Nach Entfernen des amorphen Phosphors wird die Krystallmasse mit Eiswasser angerührt, wonach die Krystalle durch Filtriren gewonnen werden.

Die hierdurch dargestellte Säure ist wohl von wenig Jod gefärbt, aber doch hinlänglich rein zur Darstellung der Acrylsäure. Der Schmelzpunkt dieser rohen Säure ist 81° – 82° , der reinen 83° .

So bekommt man 25–30 Grm. roher β -Jodpropionsäure aus 50 Grm. Jod.

Acrylsäure aus β -Jodpropionsäure.

Nach Wislicenus erhitzte ich in einer passenden Retorte 50 Grm. (roher) β -Jodpropionsäure, die mit 28 Grm. reinen Bleioxyd zusammengerieben war, ohne dieses Gemisch mit Bleioxyd zu decken, wobei die Ausbeute viel kleiner wird. Die Umsetzung geht leicht von statten, und es wird gelbes Jodblei ausgeschieden. Aber ein Theil des Bleisalzes der β -Jodpropionsäure backt zusammen, wodurch das Gemisch während des Erhitzens zum Theil verkohlt wird. Es wurden 16,2 Kubikcm. Acrylsäure gewonnen, die einen etwas empyreumatischen Nebengeruch besitzt. Sie enthält keine Spur von Jodwasserstoff. Mit Wasser verdünnt, entsteht eine etwas opalisirende Flüssigkeit und der empyreumatische Geruch tritt deutlicher hervor. Es zeigt sich beim Titiren, dass die 16,2 Kubikcm. 15,31 Grm. Acrylsäure enthalten (85% der Theorie). Wird nun die Acrylsäure mittelst irgend eines Carbonates in ein Salz übergeführt, so bekommt man ein völlig reines und geruchloses Acrylat. In dieser Weise stellte ich das Bleisalz in ungemein prachtvollen Krystallen dar.

Analyse.

0,686 Grm. gaben 0,592 Grm. PbSO_4 , woraus $58,96\%$ Pb (Theorie $59,24\%$).

Da nun die β -Jodpropionsäure ausserordentlich leicht von Wasser oder Alkalien gespalten wird, so ist auch anzunehmen, dass das Kali- oder Natronsalz der β -Jodpropionsäure ebenso leicht und vollständig wie das Bleisalz in Acrylsäure und Jodid

gespalten wird. — Ein Versuch im Kleinen bestätigt diese Annahme. Darum modificire ich Wislicenus' Methode dahin, dass ich kohlenensaures Natron statt Bleioxyd verwende. Hierdurch hat man den Vortheil, dass das Jod leicht wiedergewonnen werden kann. Denn NaJ ist leicht löslich, während PbJ_2 beinahe nicht aus der Retorte herauszubringen ist.

Das kohlen saure Natron wird in der Retorte mit der pulverisirten β -Jodpropionsäure gemischt, ein wenig Wasser zugesetzt und im Anfang schwach erhitzt (Kohlensäureentwicklung), später stärker. Wenn die Temperatur der Dämpfe 142° ist, wird die Destillation unterbrochen. Enthält die überdestillirte Säure eine Spur von Jod, so wird nach Zusatz einiger Tropfen 8procent. Natronlösung umdestillirt. Hierbei erhalte ich 70% — 80% der berechneten Acrylsäuremenge. Sie wird ins Bleisalz übergeführt.

Analyse.

0,824 Grm. gaben 0,712 Grm. PbSO_4 , woraus $59,03\%$ Pb.

In dieser Weise wird also die Acrylsäure einigermassen leicht dargestellt, wenn auch nicht in grossen Mengen auf einmal. Sie ist ja auch von hoher Concentration, aber nicht wasserfrei, weil theils bei dem Processe Wasser gebildet, theils ein wenig Wasser zugesetzt wird.

Acrylsäure durch Zerlegung des Bleisalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff.

Tollens und Caspary¹⁾ geben an, dass das Bleisalz, mit gleichen Theilen Sand gemischt und im Oelbad bis 170° erhitzt, durch Zuleiten von Schwefelwasserstoff ihnen eine Acrylsäure geliefert hat, von der durch fractionirte Destillation verschiedene Destillate aufgenommen wurden. In dem bei 140° bis 145° Ueberdestillirten werden in einer Kältemischung quadratische Krystalle, welche bei $\div 10^\circ$ schmelzen, ausgeschieden. Ich habe diese Methode versucht und das Bleisalz mit ausgeglühtem Sande in ein grosses, schräg gestelltes U-Rohr gebracht, wodurch dem Schwefelwasserstoffe eine grosse Wirkungsfläche dargeboten wird. Das U-Rohr war in einem grossen

¹⁾ Ann. Chem. 167, 252.

Oelbade angebracht, das bis 175° — 190° erhitzt wurde. Der Schwefelwasserstoff passirte zwei Röhren mit CaCl_2 und danach ein U-Rohr, welches in demselben Oelbade sich befand. So war es mir nicht möglich, aus 20 Grm. Bleisalz mehr als einige Tropfen Acrylsäure zu gewinnen, was wohl dem Umstand zuzuschreiben ist, dass das Salz stark zusammenbackt und sich der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entzieht.

Deswegen bringe ich das Bleisalz (und Sand) in ein langes Verbrennungsrohr, so dass dieses nur zur Hälfte gefüllt wird. Dieses Rohr wird direct mit einem Bunsenbrenner, der längs dem Rohre bewegt wird, erhitzt. Gleichzeitig hiermit wird der im Oelbade erhitzte, trockne Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die Acrylsäure wird in einem kleinen, gekühlten Fractionskolben gesammelt. — Nach ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden unterbricht man und erhitzt die Acrylsäure ganz schwach, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Danach füllt man etwas pulverisirtes Bleisalz in den Fractionskolben und die Säure wird abdestillirt. Bis 138° — 139° gehen ein paar Kubikcm. über, von 139° — 144° geht der Rest über. Im Ganzen werden 14 Grm. Säure aus ca. 50 Grm. Bleisalz gewonnen.

Ein Theil der überdestillirten Säure erstarrt in Kältemischung zu verfilzten Krystallen, die gegen 6° schmelzen.¹⁾ Vielleicht ist in der Säure eine Spur Wasser enthalten, aus wenig basischem Bleisalze herrührend.

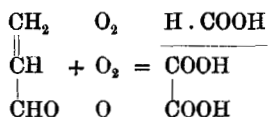
Dass es Acrylsäure ist, ergibt sich leicht daraus, dass sie Brom mit bedeutender Wärmeentwicklung aufnimmt. Darum setze ich so viel Bromwasser zu, als aufgenommen werden kann, ohne dass die Flüssigkeit merkbar gelb gefärbt wird, dampfe auf dem Wasserbade ein, kühle ab und erhalte wohl ausgebildete Krystalle von $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure in ihrer charakteristischen rhombischen Form.

Ferner habe ich Acrylsäure darzustellen versucht durch Oxydiren einer Acroleinlösung mit Ammonpersulfat in Gegen-

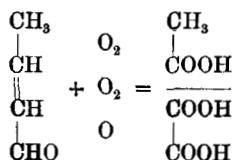
¹⁾ Linnemann, Ann. Chem. 171, 294, giebt an, dass eine Säure, Siedep. 141° (Darstellung nicht erwähnt), in prachtvollen Krystallen gegen $+7^{\circ}$ erstarrt.

wart normaler kohlensaurer Magnesia; aber alles Acrolein wurde polymerisirt.

Beim Oxydiren des Acroleins mit Wasserstoffsuperoxyd wurde ein grosser Theil des Acroleins polymerisirt. Das saure Destillat hiervon wurde ins Bleisalz übergeführt und gab lange Prismen von ameisensaurem Bleioxyd.



Die Oxydation entspricht der von Kekulé¹⁾ bei dem Crotonaldehyd beobachteten.



Ebenfalls habe ich versucht, Acrolein mit molekularem Sauerstoff zu oxydiren, indem ich die Dämpfe von 30 Grm. Acrolein durch ein langes, mit Kupferspiralen ausgefülltes Rohr leitete, wo sie zuerst mit 16, danach mit 20 Liter Sauerstoff vermischt wurden.

Der Versuch war erfolglos, ungeachtet dass das Acrolein so gut wie gar nicht polymerisirt wurde.

Kopenhagen, Laboratorium der pharmaceutischen Lehranstalt, November 1899.

¹⁾ Ann. Chem. 162, 315.