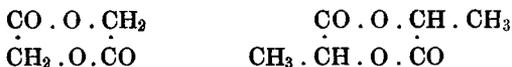


#### 54. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber das Glycolid und seine Homologen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor Kurzem hat Anschütz<sup>1)</sup> einige Gründe angegeben, die ihn veranlassen, das Glycolid nicht als das dem Lactid entsprechende innere Esteranhydrid der Glycolsäure aufzufassen:



In Folge einer Reihe von Beobachtungen sind auch wir zu dem Schlusse gekommen, dass die seither als »Glycolid« beschriebene Verbindung ein Polymeres der hier gezeichneten Formel darstellt. Gleichzeitig ist es uns aber gelungen, das echte — dem Lactid entsprechende — Glycolid darzustellen, und da die hierzu verwandte Methode auch die Gewinnung einiger Homologen des Glycolides gestattete, so erlauben wir uns, um das weitere Studium der Reaction uns zu sichern, hier in Kürze über die bisher erzielten Erfolge zu berichten.

Der von uns eingeschlagene Weg wich insofern von dem »Norton-Tcherniak'schen«<sup>2)</sup> Verfahren ab, als wir die Zersetzung der Natriumsalze der  $\alpha$ -halogensubstituirten Fettsäuren im Vacuum vornahmen, beziehungsweise die neu entstandenen organischen Körper von Chlor-(Brom-)natrium durch Destillation im Vacuum trennten. Da wir bei diesen Arbeiten andere Ziele verfolgen als Anschütz, so hoffen wir, dass die Weiterverfolgung der Reactionen dieser Körperklasse, die wir schon vor einem Jahre zu studiren begannen, zur Collision keine Veranlassung giebt.

Als Ausgangsmaterial dienten die Natriumsalze der  $\alpha$ -Bromfettsäuren, welche in der Art gewonnen wurden, dass die ätherischen Lösungen der Säuren zu der äquivalenten Menge Natriumäthylat (in wenig Alkohol gelöst) hinzugegeben und die Ausscheidung durch Zusatz von Aether, Absaugen und Nachwaschen mit Aether isolirt wurden.

#### I. Derivate der Glycolsäure nach Versuchen des Hrn. Blacker.

Ausbeute an bromessigsäurem Natrium<sup>3)</sup>: 95 pCt. Quantitativer Versuch: Verwendet 20 g Salz; erhalten nach dem Destilliren im Vacuum aus dem Oelbad: Bromnatrium: 13.75 g statt 12.79 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3511; Ann. d. Chem. 273, 101.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 30, 102.

<sup>3)</sup> Vgl. Perkin und Duppa, Ann. d. Chem. 108, 108.

Destillat 5.05 g. Summa 18.8 g statt 20 g. Gase waren also so gut wie nicht aufgetreten.

Das Destillat erstarrte zu grossen glänzenden Blättern, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und heissem Chloroform gereinigt wurden.

Das neue Glycolid schmilzt zwischen 86 und 87° C. Der Siedepunkt der Verbindung unter Luftdruck konnte nicht bestimmt werden, da der Körper sich zersetzt. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Chloroform. In Aether ist sie schwer löslich, in Aceton sehr leicht löslich.

Ber. für  $C_4H_4O_4$  Proc.: C 41.38, H 3.44; gef. Proc.: C 41.16, H 3.46.

Moleculargewicht: Ber. für  $C_4H_4O_4$  116, gef.: 117.1 und 119.1 (Gefrierpunktserniedrigung in Phenollösung), gef. 118 (Acetonlösung nach der Siedemethode).

Das Glycolid geht beim längeren Kochen mit Wasser in Glycolsäure über, durch Erhitzen mit Anilin in das bekannte Glycolsäureanilid.

Dieses Glycolid ging beim Erhitzen für sich, oder mit einer Spur Zinkchlorid versetzt, in das Polyglycolid Schmp. 223° über. Die Umwandlung beginnt im geschlossenen Rohr schon bei 120—150°.

Das Polyglycolid geht bei der Destillation im Vacuum in das neue Glycolid wieder über.

Bei der Destillation der Glycolsäure im Vacuum wurde constatirt, dass sich zunächst das Polyglycolid im Kolben bildet, indem Wasser abdestillirt, worauf bei dem weiteren Steigen der Temperatur das neue Glycolid überdestillirt. Aus chloressigsäurem Natrium entstand bei der Destillation im Vacuum ebenfalls das neue Glycolid.

## II. Derivate der Milchsäure nach Versuchen des Hrn. Anstadt.

Brompropionsaures Natrium, weisse krystallinische Masse.

Ber. für  $C_3H_4BrO_2Na$  Proc.: Na 13.14, Br 45.7; gef. Proc.: Na 13.11, Br 45.68.

Quantitativer Versuch wie oben im Vacuum. Verwendet 20 g Salz; erhaltener Rückstand 11.95 g statt 11.7 g; Destillat 7.0 g statt 8.2 g.

Das Destillat bestand aus dem bekannten Lactid, Schmp. 125°.

Ber. für  $C_6H_8O_4$  Proc.: C 50.00, H 5.56; gef.: C 49.54, H 5.60.

Polymerisationsversuche sind bisher resultatlos geblieben.

Dasselbe Lactid entstand auch bei der Destillation des brompropionsauren Natriums an der Luft.

Die Zersetzungstemperatur des brompropionsauren Natriums liegt dem Siedepunkt des Lactids sehr nahe, da bei Versuchen, das Salz auf unterhalb 250° liegende Temperaturen an der Luft zu erhitzen, aus dem Rückstand durch Aceton, Benzol, Aether (worin Lactid in der Hitze leicht löslich ist) nichts extrahirt werden konnte.

Die Destillation der Milchsäure im Vacuum führte zu demselben Product, welches früher Gay-Lussac, Pelouse und Wislicenus bei der Destillation an der Luft erhalten hatten.

III. Derivate der  $\alpha$ -Oxynormalbuttersäure nach Versuchen des Hrn. Begun.

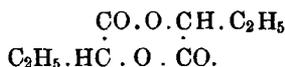
Das  $\alpha$ -bromnormalbuttersaure Natrium wurde mit 86 pCt. Ausbeute erhalten.

Ber. für  $C_4H_5BrO_2Na + \frac{1}{2}H_2O$  Proc.: Na 11.61, Br 40.40; gef. Proc.: Na 11.70, 11.68, Br 40.46, 40.54.

Die Destillation im Vacuum ergab ein hellgelbes Oel. Dasselbe wurde an der Luft rectificirt. Aus den niedrigsiedenden Antheilen konnte eine kleine Menge Crotonsäure, Schmp.  $72^\circ$ , isolirt wurden. Die Hauptmenge ging zwischen  $255$  und  $260^\circ$  über. Sdp.  $257-258^\circ$  bei  $760$  mm. Diese Fraction erstarrte in der Winterkälte zu warzigen Aggregaten, die bei  $21-22^\circ$  schmolzen.

Ber. für  $C_5H_{12}O_4$  Proc.: C 55.81, H 6.98; gef. Proc.: C 55.96, H 7.05. Moleculargewicht ber. für  $C_5H_{12}O_4$ :  $172^\circ$ ; gef.  $166^\circ$  (Acetonlösung nach der Siedemethode).

Danach besitzt die Verbindung die Formel:



Dieses bimoleculare innere Anhydrid der  $\alpha$ -Oxybuttersäure besitzt im Gegensatz zu dem Glycolid und Lactid einen auffallend süssen, an Honig erinnernden Geschmack.

IV. Destillation des  $\alpha$ -bromisobuttersauren Natriums nach Versuchen des Herrn Petroff.

Ausbeute an Salz 94 pCt.

Ber. für  $C_4H_5BrO_2Na + \frac{1}{2}H_2O$  Proc.: Na 11.61, Br 40.40; gef. Proc.: Na 11.56, 11.59, Br 40.22, 40.28.

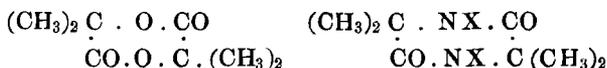
Destillation im Vacuum. Die Zersetzung des an der Luft bei  $40^\circ$  getrockneten Salzes im Oelbad ergab, dass gasförmige Producte nicht auftraten. Bei der Destillation von  $100$  g Salz ergaben sich unter einem Druck von ca.  $10$  mm:

$2.5$  g bis  $65^\circ$  C. (wasserhaltig);  $22.5$  g bis  $128^\circ$ ; hierauf sank die Temperatur des im Dampf befindlichen Thermometers bis  $98^\circ$ , wobei  $13$  g übergingen, und schliesslich gingen noch unter weiterem Sinken der Temperatur  $4$  g über. Summa  $42$  g statt  $47$  g. Bei der Rectification der Destillate an der Luft ergab sich die bekannte Methacrylsäure (Sdp.  $160^\circ$ , Schmp.  $16^\circ$ ), von der ein grosser Theil während der Destillation sich polymerisirte zu der porzellanartigen Modification. Die letztere konnte durch Destillation im Vacuum theilweise wieder in die gewöhnliche Modification zurückverwandelt werden. Ausserdem konnte die Polymerisation sowohl beim Stehenlassen mit rauchender Salzsäure, als durch Erhitzen der Säure für sich (Sdp.  $160^\circ$ ) im Druck-

rohr bewerkstelligt worden. In kleiner Menge (10—12 pCt. der Gesamttausbeute) trat in der Fraction 170—220° C. (b = 760 mm)  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (Schmp. 79°) auf. Bemerkenswerth ist nun die Beobachtung, dass die bei der Destillation des Salzes übergegangene Säure bei der Wiederholung der Destillation im Vacuum bis zu 60 pCt. der polymeren Modification liefert, während bei 75° 40 pCt. abdestilliren.

Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das sogenannte Glycolid — nun wohl definitiv als Polyglycolid zu bezeichnende Product — hat ebenso wie die Einwirkung von Halogenen und Phosphorpentachlorid nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Wir behalten uns vor, nunmehr das echte Glycolid in dieser Beziehung zu untersuchen. Ferner erlauben wir uns mitzuthellen, dass im hiesigen Laboratorium auch die Amide der zuvor genannten  $\alpha$ -Bromfettsäuren dargestellt wurden und auf ihre Reactionsfähigkeit hin untersucht werden sollen.

Die in vorstehender Mittheilung beschriebenen Reactionen haben eine weitere Stütze für die »dynamische Hypothese« insofern erbracht, als aus ihnen hervorgeht, dass die Erzeugung des 4 Methylgruppen enthaltenden Ringes hier ebensowenig gelingt, wie in der Piperazingruppe<sup>1)</sup>:



Damit ist selbstverständlicherweise gemeint, dass derartige Gebilde überhaupt nicht existiren können<sup>2)</sup>. Der Zuwachs der einen Methylgruppe äussert sich hier eben dahin, dass  $\alpha$ -Brompropionsäure keine Acrylsäure,  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäure Crotonsäure nur in geringer Menge,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure aber Methacrylsäure als Hauptproduct liefert, wenn man ihre Natriumsalze destillirt, dass die Bildung des sauerstoffhaltigen sechsgliedrigen Ringes bei der Glycolmilch- und  $\alpha$ -Oxynormalbuttersäure glatt, bei der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure garnicht erfolgt. Letztere destillirt ja auch ohne wesentliche Zersetzung. Endlich verdient noch hervorgehoben zu werden, dass von den Glycoliden nur dieses selbst der Polymerisation fähig ist, während die Alkylsubstitute unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nicht polymerisirt werden. Die Bedeutung dieser Beobachtung für die Aufklärung der »Spannungszustände« in sauerstoffhaltigen Ringen werden wir an anderer Stelle erörtern.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2931.

<sup>2)</sup> Vergl. »Benzilid«, diese Berichte 22, 1213.