

### 109. R. Anschütz: Ueber das Glycolid von Heintz <sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. März.)

Vor einiger Zeit habe ich darauf hingewiesen <sup>2)</sup>, dass das bei 220<sup>0</sup> schmelzende, in Wasser unlösliche Glycolid, welches Dessaignes <sup>3)</sup> aus Tartronsäure, Kekulé <sup>4)</sup> aus Natriummonochloracetat erhielten, nicht dem Lactid entspricht, sondern als Polyglycolid aufgefasst werden muss. Es war nunmehr eine verlockende Aufgabe, das dem Lactid entsprechende Glycolid oder das Diglycolid, das wahre Isomere des Diglycolsäureanhydrides darzustellen. Nachdem ich gezeigt hatte, dass das Lactid sich in Chloroform löst, durfte man erwarten, dass das gesuchte Glycolid sich ebenfalls in Chloroform lösen und sich so leicht von etwa neben ihm entstandenem, in Chloroform unlöslichem Polyglycolid würde trennen lassen. Auch über seine Moleculargrösse konnte man erwarten bequem Aufschluss zu erhalten, nachdem ich gezeigt hatte, dass für die Moleculargrösse des Lactids durch die Schmelzpunktserniedrigung seiner Phenollösung derselbe Werth ermittelt wird, den Henry <sup>5)</sup> bei der Dampfdichtebestimmung des Lactids fand. Sogar über einen Weg zum Ziel liess die Durchsicht einer alten Angabe über Glycolidbildung kaum mehr im Zweifel; ich gehe weiter, das gesuchte Glycolid ist schon vor über 30 Jahren von Heintz dargestellt worden. Die Angabe, die ich im Auge habe, findet sich in der mustergültigen Arbeit von Heintz »Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren« und ich halte es für zweckmässig, Heintz selbst seine Beobachtungen erzählen zu lassen <sup>6)</sup>, der seine Erfahrungen bei der Zersetzung der Glycolsäure oder Oxacetsäure durch Hitze folgendermaassen schildert:

»Von dieser festen Oxacetsäure brachte ich etwas in ein Platinschiffchen und mit diesem sofort in ein durch ein Luftbad bis 210<sup>0</sup> C. erhitztes Glasrohr, durch welches ein langsamer Strom trockner Kohlensäure geleitet wurde. In dem kälteren Ende desselben setzten sich sofort Flüssigkeitströpfchen ab, die sauer reagirten und schmeckten, aber beim Erkalten nicht fest wurden. Nachdem diese Erhitzung mehrere Stunden gedauert hatte und nicht mehr merkliche Mengen

<sup>1)</sup> Die Veröffentlichung dieses Aufsatzes vor Abschluss meiner Arbeiten über die Glycolide wurde veranlasst durch eine im letzten Hefte (2) dieser Berichte Seite 262 erschienene Abhandlung der Hrn. Bischoff und Walden, die theilweise denselben Gegenstand betrifft.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3506, 3511.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 89, 3.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 105, 288.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 7, 753.

<sup>6)</sup> Beilstein, II. Auflage 1, 505; Pogg. Ann. (1860) 109, 484.

eines Destillates sichtlich waren, wurde der Process unterbrochen. Das Schiffchen enthielt eine feste unkrystallinische, gummiartige, etwas geschwärzte Substanz, während in der Umgebung desselben an den Glaswänden sich ein dünner, blumig krystallinischer Ueberzug zeigte. Das Rohr liess ich an der Luft liegen, wobei die feste Substanz nicht merklich Wasser anzog, das Schiffchen aber brachte ich in ein neues Rohr, worin ich es ebenfalls im Kohlensäurestrom längere Zeit bis 250—280° C. erhitzte. Dabei destillirte eine an kühleren Stellen erstarrende, gelblich gefärbte Flüssigkeit über, welche nach dem Erkalten des Rohres fast ihrer ganzen Masse nach fest wurde. Dieser Körper bildet grosse blättrige Krystalle, die sich in kaltem Wasser nicht gerade schnell, aber doch in ziemlicher Menge lösen. Alkohol dagegen, sowie Aether, lösten sie noch viel langsamer und endlich bleibt stets ein kleiner, darin nicht löslicher Rückstand. Durch Kochen wird die Lösung des in diesen Flüssigkeiten löslichen Theils beschleunigt. Noch habe ich die Zusammensetzung dieses festen Körpers (wahrscheinlich Glycolid,  $C_4H_2O_4$ ) nicht ermittelt, was in Bälde geschehen soll.

»In dem Schiffchen blieb eine bedeutende Menge kohligter Substanz zurück, die jedoch bei stärkerer Hitze noch ferner Destillationsproducte lieferte.

»Aus den Resultaten dieses Versuchs geht hervor, dass die Oxacet säure, die, wie ich früher nachgewiesen habe, mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, doch nicht, wenn kein Wasser zugegen ist, ohne Zersetzung destillirt werden kann, selbst wenn man die Erhitzung mit grösster Vorsicht einleitet und den Zutritt des Sauerstoffs dabei vollkommen vermeidet. Sie verhält sich in diesem Punkt der Milchsäure ganz analog.«

Heintz ist in seinen späteren Arbeiten meines Wissens auf diesen Gegenstand nicht wieder zurückgekommen, aber er hatte ganz Recht mit seiner Annahme, dass sich die Glycolsäure durch Hitze ganz ähnlich zersetzen lasse wie die Milchsäure, er hatte das dem Lactid entsprechende Glycolid in der That unter Händen. Er verfolgte seine Entdeckung wohl deshalb nicht weiter, weil er später feststellte<sup>1)</sup>, dass die Glycolsäure beim Erhitzen auf 200—240° in das bekannte Glycolid (Schmp. 220°) übergeht, in welchem er dann, wie die anderen Chemiker, den dem Lactid entsprechenden Glycolsäureabkömmling sah. Damit aber fiel für ihn der Grund nach einem anderen Glycolid zu suchen weg.

Gemeinschaftlich mit Herrn Günther habe ich den Versuch von Heintz wiederholt und zwar meist, wie ich dies mit Vortheil auch bei der Destillation der Milchsäure gethan, mit der Abänderung, die Zersetzung

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. (1862) 115, 461.

unter vermindertem Druck auszuführen. Das gelbliche Destillat erstarrte zu einer blättrigen Krystallmasse und besass alle Eigenschaften, die Heintz bereits beschrieb, war also mit dem nach Norton und Tscherniac's Methode so bequem darzustellenden Polyglycolid nicht zu verwechseln. Es löste sich im Gegensatz zu dem Polyglycolid leicht in Chloroform, aus dem es sich beim Erkalten in grossen blättrigen Krystallen abschied, die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei  $82 - 83^{\circ}$  schmolzen. Beim erneuten Erhitzen unter vermindertem Druck zum Zweck der Siedepunktsbestimmung polymerisirt sich das Diglycolid, wie es scheint, grösstentheils, während das Dilactid (Lactid) unter 12 mm Druck bei  $134 - 135^{\circ}$  (Bad  $160^{\circ}$ ) unverändert übergeht.

Eine Elementaranalyse des Diglycolids gab folgende auf die Formel  $C_2 H_2 O_2$  stimmende Werthe: 0.1780 g Substanz lieferten 0.2685 Kohlensäure (41.14 pCt. C: ber. 41.37) und 0.0600 Wasser (3.74 pCt. H: ber. 3.43).

Bonn, Februar 1893.

#### Berichtigungen:

Jahrgang 26, Heft 1, S. 64, Z. 3 v. u. lies »hielte« statt »halte«.

« « » « « « « 19 v. o. lies » $C_{24}H_{18}$ « statt » $C_{24}H_{18}O$ «.

« « « « « « « 24 v. o. lies » $C_{24}H_{20}O_2$ « statt » $C_{24}H_{20}O_2$ «.