

477. M. H. Palomaa und T. A. Siitonen:
Studien über äther-artige Verbindungen, III.¹⁾: Polyäther-säuren
vom Typus $R \cdot O \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_n \cdot CH_2 \cdot COOH$.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]
 (Eingegangen am 3. November 1930.)

Während Monoäther-säuren vom einfachsten Typus $R \cdot O \cdot [CH_2]_n \cdot COOH$ ab in ziemlich großer Anzahl bekannt sind²⁾, findet man über die Polyäther-säuren der aliphatischen Reihe nur spärliche Angaben in der Literatur³⁾.

Die bisher unbekanntenen Diäther- und Triäther-säuren von den Typen $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ können mit Hilfe der käuflichen „Alkyl-glykole“ und „Alkyl-polyglykole“ leicht dargestellt werden. Man führt diese „Äther-alkohole“ in die entsprechenden Natriumalkoholate über, gibt Chlor-essigsäure hinzu und macht die Säuren aus den Natriumsalzen in zweckmäßiger Weise frei; z. B.: $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \xrightarrow{Na} CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONa \xrightarrow{CH_2(Cl) \cdot COOH} CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COONa \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Schon bei dieser Reaktionsfolge treten Eigenschaften hervor, die den Äther-alkoholen und den Äther-säuren eigen sind, nämlich große Löslichkeit bzw. großes Lösungsvermögen. Die Natriumalkoholate der Äther-alkohole bleiben bis zu hohen Konzentrationen in Äther oder in dem entsprechenden Äther-alkohol klar gelöst, und beim Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich Krystalle, die noch nicht näher untersucht worden sind. Die Polyäther-säuren wiederum sind verhältnismäßig leicht löslich in Wasser, so daß das Extrahieren, insbesondere der Methoxyverbindungen, aus wäßriger Lösung mit Äther ein zeitraubendes Moment bei der Darstellung ist. Als Beispiele der Löslichkeit sei erwähnt, daß die Triäthersäure $CH_3 \cdot O \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot O]_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, die Diäthersäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, und der Äthylester der Diäthersäure $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ sämtlich mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeiten sind.

Die Polyäther-säuren mit $R = CH_3$ tauschen beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe, wie gewöhnlich, gegen Wasserstoff aus, so daß Oxy-äthersäuren bzw. Äther-lactone entstehen dürften. Wir haben uns vorläufig in dieser Richtung mit der Diäthersäure $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

[β -Methoxy-äthoxy]-essigsäure, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Der käufliche Monomethyläther des Äthylenglykols („Methylglykol“) vom Sdp. 123–124⁰ und $d_4^{20} = 0.9646$ war für die Synthese ge-

¹⁾ Erste Mitteilung B. 42, 3873 [1909]. Zweite Mitteilung Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, Bd. 10, Nr. 17 [1917].

²⁾ vergl. Palomaa, Dissertat. 1908; Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, Bd. 3, Nr. 2 [1911].

³⁾ Einfachste bekannte Polyäther-säuren scheinen die Bisalkyläther-d-weinsäuren (Purdie und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 75, 159 [1899], 79, 959 [1901]; Bucher, Amer. chem. Journ. 23, 80 [1900]) zu sein. Den Estern einfacher Polyäther-säuren begegnet man dagegen häufiger in der Literatur, z. B. Äther-ester der Glycerin-säure (Frankland u. Gebhard, Journ. chem. Soc. London 87, 864 [1905]), Trimethoxy-buttersäure-methylester (Avery, Haworth u. Hirst, ibid. 1927, 2314) u. a. m.

nügend rein⁴⁾. Das Natriumalkoholat wurde sowohl aus feinverteiltem Natrium in ätherischer Lösung, als auch durch direktes Auflösen des Natriums in dem Glykol-monoäther bereitet. Man kann dabei von den Ätheralkoholen sehr konzentrierte, im allgemeinen ganz klare Lösungen erhalten, aus denen die Alkoholate sich als Krystallmasse abscheiden; doch ist das letztere Verfahren, da es viel kürzere Zeit beansprucht, oft vorzuziehen. Im ersten Falle geschah die Zugabe der Monochlor-essigsäure in ätherischer Lösung tropfenweise und unter Turbinieren, im zweiten Falle durch allmähliche Zuführung der festen Säure unter zeitweiligem Umschütteln des Gemisches. Nach Beendigung der sichtbaren Reaktion wurde einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann (eventuell nach Verjagen des Äthers) der Ätheralkohol mit Wasserdampf abgetrieben, die wäßrige Lösung des Natriumsalzes durch Abdampfen eingengt, mit Phosphorsäure versetzt und mit alkoholfreiem Äther ca. 30-mal extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde die Säure im Vakuum fraktioniert und durch wiederholte Destillation nochmals gereinigt. Aus 94 g Monochlor-essigsäure wurden 107 g (80% d. Th.) analysenreiner Substanz gewonnen. Farblose, dickliche, nahezu geruchlose und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit.

Sdp.₄ 121—122°, $d_4^{20} = 1.1634$, $n_D^{20} = 1.43375$, $n_D^{20} = 1.43592$, $n_D^{20} = 1.44129$, $n_D^{20} = 1.44556$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . . .	30.00	30.13	30.45	30.71	0.45	0.71
Ber. . . .	29.97	30.11	30.42	30.68	0.44	0.70
E	+0.03	+0.02	+0.03	+0.03	+0.01	+0.01

0.2983 g Sbst.: 22.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung. Ber. 22.25 ccm. — 0.2815 g Sbst.: 21.03 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung. Ber. 21.01 ccm. — 0.2266 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.1535 g H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 44.59, H 7.58. Gef. C 44.75, H 7.52.

Vorläufige Versuche mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.70$) ergaben, daß Methyljodid in der gewohnten Weise gebildet wird. Aus der Reaktionsmasse wurde eine schwach gelbliche Substanz erhalten, deren Schmelzpunkt und Alkali-Löslichkeit für die Entstehung des entsprechenden Äther-lactons sprachen.

[β -Methoxy-äthoxy]-essigsäure-äthylester, CH₃.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.COOC₂H₅.

Einem Gemisch von 13.4 g der Säure und 10 g absol. Alkohol wurden ca. 1 g wasser-freies Kupfersulfat und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt; dann wurde auf dem Wasserbade einen Tag lang erwärmt, vom Bodensatz abfiltriert und im Vakuum 2-mal destilliert. Angenehm esterartig riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit.

Sdp.₁₀ 90°, $d_4^{20} = 1.0369$, $n_D^{20} = 1.41697$, $n_D^{20} = 1.41908$, $n_D^{20} = 1.42412$, $n_D^{20} = 1.42836$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . . .	39.31	39.49	39.90	40.25	0.59	0.94
Ber. . . .	39.29	39.47	39.88	40.22	0.59	0.93
E	+0.02	+0.02	+0.02	+0.03	+0.00	+0.01

0.2031, 0.2311 g Sbst.: 0.3862, 0.4396 g CO₂, 0.1574, 0.1786 g H₂O.

C₇H₁₄O₄. Ber. C 51.82, H 8.70. Gef. C 51.86, 51.88, H 8.67, 8.65.

⁴⁾ vergl. Palomaa, B. 35, 3299 [1902], 42, 3873 [1909]; Karvonen, Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, Bd. 10, Nr. 9 [1917]; Cretcher u. Pittenger, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1503 [1924].

[β -Äthoxy-äthoxy]-essigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Von dem käuflichen „Äthyl-glykol“ (Sdp. 134–135°, $d_4^{20} = 0.9304$) ausgehend, analog wie die vorige Säure — das Extrahieren mit Äther ist jedoch leichter — dargestellt; die Säure wurde mit gleicher Ausbeute wie dort als eine farblose, dickliche Flüssigkeit erhalten.

Sdp.₄ 125–126°, $d_4^{20} = 1.1103$, $n_a^{20} = 1.43349$, $n_D^{20} = 1.43572$, $n_\beta^{20} = 1.44100$, $n_\gamma^{20} = 1.44534$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. ...	34.70	34.86	35.23	35.53	0.52	0.82
Ber. ..	34.57	34.73	35.09	35.39	0.51	0.82
E	+0.13	+0.13	+0.14	+0.14	+0.01	±0.00

0.2551 g Sbst.: 17.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung. Ber. 17.22 ccm. — 0.1745 g Sbst.: 0.3104 g CO_2 , 0.1265 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 48.62, H 8.17. Gef. C 48.51, H 8.11.

[β -*n*-Propoxy-äthoxy]-essigsäure, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Der verwendete Mono-*n*-propyläther des Äthylenglykols war ein Präparat eigener Darstellung (Sdp. 150–150.5°, $d_4^{20} = 0.9106$). Die Bereitung des Alkoholates geschah im Äther selbst. Ausbeute wiewor 80% d. Th.

Sdp.₄ 131°, $d_4^{20} = 1.07415$, $n_a^{20} = 1.43432$, $n_D^{20} = 1.43652$, $n_\beta^{20} = 1.44186$, $n_\gamma^{20} = 1.44604$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. ...	39.33	39.50	39.92	40.25	0.59	0.92
Ber. ..	39.17	39.35	39.75	40.10	0.58	0.93
E	+0.16	+0.15	+0.17	+0.15	+0.01	—0.01

0.2871 g Sbst.: 17.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung. Ber. 17.71 ccm. — 0.2238 g Sbst.: 0.4276 g CO_2 , 0.1720 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 51.82, H 8.70. Gef. C 52.11, H 8.60.

[β -*n*-Butoxy-äthoxy]-essigsäure, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Das käufliche „Butyl-glykol“ (nach Angabe der Fabrik der Mono-*n*-butyläther des Äthylenglykols) wurde durch Destillation gereinigt, wobei es zum allergrößten Teil unter 758 mm Druck bei 168–169° und unter 4 mm Druck bei 50° überging.

$d_4^{20} = 0.9015$, $n_a^{20} = 1.41771$, $n_D^{20} = 1.41980$, $n_\beta^{20} = 1.42493$, $n_\gamma^{20} = 1.42901^5$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. ...	32.99	33.14	33.49	33.78	0.50	0.79
Ber. ..	32.93	33.08	33.42	33.70	0.49	0.78
E	+0.06	+0.06	+0.07	+0.08	+0.01	+0.01

0.2013 g Sbst.: 0.4514 g CO_2 , 0.2134 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 60.96, H 11.95. Gef. C 61.16, H 11.86.

Dieser Äther-alkohol bildet auch ein äther-lösliches Natriumalkoholat. Zur Synthese wurde eine ätherische Lösung benutzt. Die mit Hilfe dieses Äther-alkohols dargestellte Diäthersäure ist eine dickliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die sich aus der Natriumsalz-Lösung bei Zusatz von Phosphorsäure ölig ausschied.

⁵) Cretcher u. Pittenger (l. c.) geben an: Sdp.₇₄₃ 170.6°, $d_{15}^{15} = 0.9011$.

Sdp.₃ 141°; $d_4^{20} = 1.04635$, $n_D^{20} = 1.43605$, $n_D^{20} = 1.43823$, $n_D^{20} = 1.44360$, $n_D^{20} = 1.44797$.

	M ₂	M _D	M _β	M _γ	M _β -M _α	M _γ -M _α
Gef. . . .	44.02	44.21	44.68	45.06	0.66	1.04
Ber. . .	43.77	43.97	44.42	44.81	0.66	1.04
E	+0.25	+0.24	+0.26	+0.25	±0.00	±0.00

0.4183 g Sbst.: 23.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 23.75 ccm. — 0.2359 g Sbst.: 0.4717 g CO₂, 0.1904 g H₂O.

C₈H₁₆O₄. Ber. C 54.50, H 9.16. Gef. C 54.53, H 9.03.

[β-(β'-Methoxy-äthoxy)-äthoxy]-essigsäure,
CH₃.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.COOH.

Nach wiederholtem Fraktionieren im Vakuum ging der benutzte Diglykol-monomethyläther, CH₃.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.OH (käufliches „Methyl-polyglykol“) unter 4 mm Druck bei 65° über.

$d_4^{20} = 1.02695$, $n_D^{20} = 1.42475$, $n_D^{20} = 1.42686$, $n_D^{20} = 1.43197$, $n_D^{20} = 1.43620$.

	M _α	M _D	M _β	M _γ	M _β -M _α	M _γ -M _α
Gef. . . .	29.89	30.02	30.33	30.59	0.44	0.70
Ber. . .	29.97	30.10	30.40	30.65	0.43	0.68
E	-0.08	-0.08	-0.07	-0.06	+0.01	+0.02

0.2825 g Sbst.: 0.5160 g CO₂, 0.2536 g H₂O.

C₅H₁₂O₃. Ber. C 49.96, H 10.07. Gef. C 49.82, H 10.05.

Bei Darstellung der Säure ließen wir das Natriumalkoholat in ätherischer Lösung reagieren. Die Extraktion der Säure mit Äther aus der wäßrigen Lösung war in diesem Falle besonders mühevoll und die Ausbeute dementsprechend ungünstiger: nur gegen 40% d. Th. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum wurde die reine Säure als farblose, geruchlose, dicke, mit Wasser mischbare Flüssigkeit erhalten.

Sdp.₄ 155—156°; $d_4^{20} = 1.1492$, $n_D^{20} = 1.44351$, $n_D^{20} = 1.44575$, $n_D^{20} = 1.45112$, $n_D^{20} = 1.45553$.

	M ₂	M _D	M _β	M _γ	M _β -M _α	M _γ -M _α
Gef. . . .	41.13	41.31	41.74	42.09	0.61	0.96
Ber. . .	40.81	40.99	41.40	41.76	0.60	0.95
E	+0.32	+0.32	+0.34	+0.33	+0.01	+0.01

0.2347 g Sbst.: 13.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 13.18 ccm. — 0.3776 g Sbst.: 0.6533 g CO₂, 0.2708 g H₂O.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 47.16, H 7.92. Gef. C 47.19, H 8.03.

Den Firmen I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M. und O.-Y. Anilin A.-B., Helsinki, welche mehrere „Alkyl-glykole“ und „Alkyl-polyglykole“ zu unserer Verfügung gestellt haben, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.