

88. Edmund Schjånberg: Über die drei isomeren Pentensäuren.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Lund.]

(Eingegangen am 7. Februar 1938.)

Die Verbindungen mit dreifacher Bindung werden allgemein durch Einwirkung von alkoholischer Alkalilösung auf Dihalogenderivate dargestellt, bei welchen die Halogenatome sich an demselben oder an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden. So wird ein alkylsubstituiertes Acetylen $R.C:CH$ mit Hilfe von alkoholischer Kalilauge bei erhöhter Temperatur aus der Verbindung $R.CX_2.CH_3$ oder $R.CHX.CH_2X$ erhalten. Das Halogenderivat $R.CHX.CH_2X$ wird zweckmäßig durch Addition von zwei Halogenatomen an den entsprechenden Äthylenkohlenwasserstoff $RCH:CH_2$ dargestellt.

Beim Versuch, aus den Pentensäuren die entsprechenden Pentensäuren auf diese Weise darzustellen, zeigte es sich, daß diese Reaktionen sehr kompliziert verlaufen. Bei der α, β -Pentensäure gelang die Reaktion nicht. Übrigens ist die Einwirkung von Alkalilösung auf gewisse Pentensäuren bei erhöhter Temperatur von einer Umlagerung begleitet. So wird die Doppelbindung der β, γ -ungesättigten Pentensäure in die α, β -Stellung verschoben. Diese Umlagerung ist umkehrbar, denn die α, β -Säure isomerisiert sich unter denselben Bedingungen wieder zu β, γ -Säure. Zwischen den beiden Säuren tritt also ein Gleichgewichtszustand auf. Ebenso können sich halogen-substituierte Pentensäuren verhalten, die bei der Umsetzung von Dihalogenvaleriansäuren mit Alkali entstehen. Man kann also ein schwer fraktionierbares Isomergemisch erhalten.

Trotz dieser Schwierigkeiten versuchte ich doch, die drei Pentensäuren durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus den drei isomeren Dibromvaleriansäuren darzustellen. Die Möglichkeit, eine Säure der Formel $CH_3.C:C.CH_2.CO_2H$ zu erhalten, war besonders verlockend, weil meines Wissens eine Säure mit dreifacher Bindung in β, γ -Stellung zur Carboxylgruppe noch nicht dargestellt wurde.

Beschreibung der Versuche. γ, δ -Pentensäure.

50 g frisch destillierte Allylessigsäure¹⁾ in 100 g getrocknetem Schwefelkohlenstoff wurden in diffusem Licht bei 0° tropfenweise mit einer Lösung von 80 g Brom in 500 g getrocknetem Schwefelkohlenstoff versetzt. Die Farbe des Broms verschwand sofort. Nach Zugabe des Broms (2—3 Stdn.) war die Lösung schwach gelb gefärbt, und es entwickelte sich Bromwasserstoff. Am folgenden Tag wurde der Schwefelkohlenstoff im Vak. abdestilliert. Der Rest erstarrte zu einem dicken Brei von Krystallen, die aus Petroläther 2-mal umkrystallisiert wurden. Es war γ, δ -Dibrom-valeriansäure vom Schmp. 56.5°. Ausb. 60—70% d. Theorie.

0.2050 g Sbst.: 0.2958 g AgBr. — 0.4871 g Sbst.: 17.21 ccm 0.1088-n. NaOH.

 $CH_2Br.CHBr.CH_2.CO_2H$. Ber. Br 61.5, Äquiv.-Gew. 259.9.

Gef. „ 61.4, „ 260.1.

¹⁾ Über die Darstellung der Pentensäuren s. Schjånberg, B. 70, 2385 [1937].

50 g der umkrystallisierten Dibromvaleriansäure wurden mit einer Lösung von 50 g KOH in 500 ccm Alkohol 3 Stdn. auf kochendem Wasserbade erhitzt. Nachdem der Alkohol im Vak. abdestilliert worden war, wurde Wasser zugefügt und die Lösung unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt. Die freigemachte Säure wurde mit Äther extrahiert, die mit Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung destilliert und im Vak. fraktioniert. Der größte Teil, Sdp.₁₇ 102°, erstarrte in der Vorlage. Aus Petroläther 2-mal umkrystallisiert: Schmp. 57.5°. Es war γ , δ -Pentinsäure, $\text{CH:C.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$. Ausb. an reiner Säure etwa 40%.

0.1981 g Sbst.: 0.1105 g H₂O, 0.4430 g CO₂. — 0.2108 g Sbst.: 19.73 ccm 0.1088-n. NaOH.

$\text{CH:C.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$. Ber. C 61.2, H 6.2, Äquiv.-Gew. 98.05.
Gef. „ 61.0, „ 6.2, „ 98.18.

Die γ , δ -Dibrom-valeriansäure hatte also zwei Moleküle Bromwasserstoff unter Bildung der γ , δ -Pentinsäure abgespalten. Daß es sich wirklich um eine Säure mit einer Acetylenbindung handelte, ging aus späteren Versuchen hervor. Es hätten ja auch die Säuren $\text{CH}_2\text{:C:CH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{.C:C.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$, die letztere durch Umlagerung der γ , δ -Pentinsäure, entstanden sein können.

Beim Erwärmen der γ , δ -Dibrom-valeriansäure mit alkoholischer Kalilauge blieb immer ein kleiner Rest mit etwa 25—30° höherem Siedepunkt. Er war eine Mischung von monobromsubstituierter Allylessigsäure, einem Lacton und vielleicht auch einer Oxysäure. Diese Mischung destillierte bei 17 mm unter Zersetzung.

Charakteristisch für Verbindungen mit dem Radikal CH:C— ist ja bekanntlich die Fähigkeit, mit ammoniakalischen Kupferchlorür- und Silbernitratlösungen Kupfer- bzw. Silberverbindungen zu bilden, in welchen das Metall an dem Acetylenkohlenwasserstoffatom sitzt (CuC:C— bzw. AgC:C—). So gibt auch γ , δ -Pentinsäure mit ammoniakalischem Kupferoxydul eine Kupferverbindung.

8 g γ , δ -Pentinsäure wurden in einer Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 250 g Wasser gelöst und bei 50—60° mit überschüss. frisch gefälltem Kupferoxydulhydrat versetzt²⁾. Nach 1-stdg. Schütteln wurde die Lösung unter Eiskühlung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 25 g Ferricyankalium versetzt und 1/2 Stde. geschüttelt. Die Mischung wurde mit überschüssiger verd. Schwefelsäure gefällt, das abgeschiedene Ferrocyan-kupfer abfiltriert und die Lösung 5- bis 6-mal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das gelbe Rohprodukt aus Petroläther 2-mal umkrystallisiert. Ausb. 3.1 g einer Säure vom Äquival.-Gew. 97.2 (0.1847 g Sbst.: 17.46 ccm 0.1088-n. NaOH). Zweifellos war es die erwartete Säure. Sie ist der Diacetylendicarbonsäure homolog, ihre Formel ist $\text{HO}_2\text{C.CH}_2\text{.CH}_2\text{.C:C.C:C.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ [Decadiin-(4.6)-disäure]. Sie ist im Gegensatz zu Diacetylendicarbonsäure lichtbeständig. Beim Erhitzen zu 50° färbte sie sich braun und zersetzte sich. Beim Versuch, die Säure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure zu verestern, zersetzte sie sich ebenfalls. Die Versuche sollen unter anderen Bedingungen wiederholt werden.

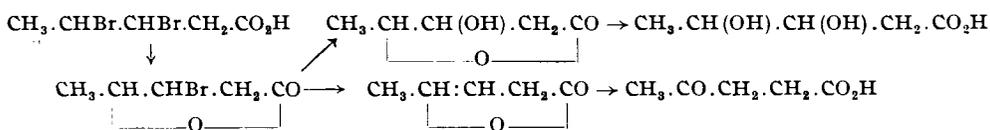
²⁾ vgl. A. Baeyer, B. 18, 2269 [1885].

β, γ -Pentinsäure.

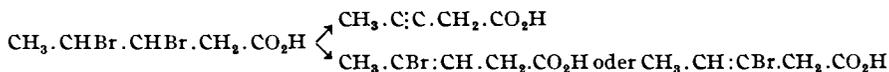
β, γ -Dibrom-valeriansäure wurde aus β -Äthyliden-propionsäure¹⁾ und Brom in Schwefelkohlenstofflösung wie das γ, δ -Isomere dargestellt. Die Entfärbung des Broms erfolgte in kurzer Zeit. Die dibromsubstituierte Säure krystallisierte erst, nachdem sie einige Tage im Vak. gestanden hatte, bei -15° . Nach 2-maliger Umkrystallisation aus Petroläther schmolz sie bei 64.5° . Ausb. 55—60%.

0.1882 g Stbst.: 0.2719 g AgBr. — 0.4610 g Stbst.: 16.28 ccm 0.1088-n. NaOH.
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ber. Br 61.5, Äquiv.-Gew. 259.9.
 Gef. „ 61.5, „ 260.3.

Die β, γ -Dibrom-valeriansäure verlor beim Zusammenbringen mit alkoholischem Kali sogleich Bromwasserstoff. Nach 3-stdg. Kochen, Abdestillieren des Alkohols und Wasserzusatz wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, abdestilliert und der Rest im Vak. fraktioniert. Nach Fittig³⁾ entstehen bei der Zersetzung der Dibromide der β, γ -Säuren Brom- und Oxy lactone, die in die Salze von β, γ -Dioxy-säuren und γ -Keto-säuren übergeführt werden.



Das trifft auch im wesentlichen zu, es ist aber Fittig entgangen, daß außerdem eine bromsubstituierte Säure und eine Pentinsäure entstehen.



Die Pentinsäure, Sdp.₁ 80° , wurde in der Vorlage fest. Nach 2 Umkrystallisationen aus Petroläther schmolz sie bei 52.5° .

0.1872 g Stbst.: 0.1071 g H₂O, 0.4187 g CO₂. — 0.2091 g Stbst.: 19.58 ccm 0.1088-n. NaOH.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ber. C 61.2, H 6.2, Äquiv.-Gew. 98.05.
 Gef. „ 61.0, „ 6.4, „ 98.16.

Die bromsubstituierte Säure hatte keinen scharfen Siedepunkt (Sdp._{1,5} $104-110^\circ$). Wahrscheinlich handelte es sich um ein Gemisch von β - und γ -brom-substituierten Pentensäuren, die noch *cis*- und *trans*-Formen bilden.

0.2237 g Stbst.: 0.2339 g AgBr. — 0.3043 g Stbst.: 15.67 ccm 0.1088-n. NaOH.
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ber. Br 44.6, Äquiv.-Gew. 179.0.
 Gef. „ 44.5, „ 178.5.

Das Gemisch spaltete weder bei der Einwirkung von alkoholischer noch von wäßriger Kalilauge Bromwasserstoff ab.

Die Ausbeute an β, γ -Pentinsäure betrug infolge der vielen Nebenreaktionen nur 10—15%. Immerhin ist die β, γ -Pentinsäure, die erste bekannte Säure mit einer Acetylenbindung in β, γ -Stellung zur Carboxylgruppe, so darstellbar.

¹⁾ A. 288, 47 [1894].

α, β -Pentinsäure.

α, β -Dibrom-valeriansäure wurde aus Propylidenessigsäure⁴⁾ und Brom in Schwefelkohlenstoff wie die vorhergehenden dibromsubstituierten Valeriansäuren dargestellt. Die Addition vom Brom erfolgte nur sehr langsam. Dieser Unterschied in der Additions geschwindigkeit kann zur Erkennung α, β -ungesättigter Säuren neben isomeren Säuren dienen^{4) 5)}. Der Nachteil dieser langsamen Addition war eine vermehrte Bromwasserstoffbildung. Die α, β -Doppelbindung addierte diesen leicht, so daß man etwas β -Brom-valeriansäure erhielt. Die gebildete α, β -Dibrom-valeriansäure konnte indessen sehr leicht durch Umkrystallisation aus Petroläther gereinigt werden. Schmp. 57.0°.

0.1767 g Sbst.: 0.2538 g AgBr. — 0.4411 g Sbst.: 15.62 ccm 0.1088-n. NaOH.

CH₃.CH₂.CHBr.CHBr.CO₂H. Ber. Br 61.5, Äquiv.-Gew. 259.9.

Gef. „ 61.1, „ 259.5.

Die Bromwasserstoff-Abspaltung aus der Dibromvaleriansäure wurde ebenso wie vorher ausgeführt. Man erhielt eine Hauptfraktion vom Sdp.₁ 90—95°, die beim Abkühlen erstarrte und nach Umkrystallisation aus Petroläther bei 53.0° schmolz.

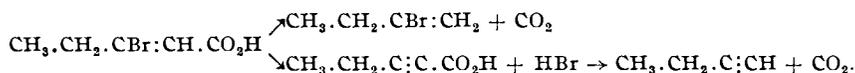
0.2107 g Sbst.: 0.2203 g AgBr. — 0.3116 g Sbst.: 15.96 ccm 0.1088-n. NaOH.

CH₃.CH₂.CBr:CH.CO₂H. Ber. Br 44.7, Äquiv.-Gew. 179.0.

Gef. „ 44.5, „ 179.5.

Nur ein Bromwasserstoffmolekül war also abgespalten worden. Die erhaltene Verbindung war β -Brom- α, β -pentensäure. Faworski und Mochnatsch⁶⁾ erhielten durch Bromwasserstoff-Addition an Äthylacetylen-carbonsäure β -Brom- α, β -pentensäure vom Schmp. 53.5—54.0°, der mit dem von mir gefundenen gut übereinstimmt. Sie behaupten, daß sie durch Einwirkung von Baryt auf diese Säure wieder Äthylacetylen-carbonsäure erhalten haben. Dies ist auffallend, weil ich bei der Einwirkung von alkoholischer oder wäßriger Alkalilösung nur unveränderte β -Brom- α, β -pentensäure erhielt. Ich wiederholte deshalb den Versuch mit Baryt nach ihren Angaben, eine Veränderung fand aber nicht statt, ebensowenig wie bei der Einwirkung von Natriumamid in Benzin bei 150°.

Es ist möglich, daß die unter Umständen gebildete α, β -Pentinsäure unter den angewandten Bedingungen wieder zersetzt worden war. β -Brom- α, β -pentensäure könnte ja in Kohlendioxyd und gebromten ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen. Man kann sich also u. a. folgende Reaktionen denken:



Bei der ersten Reaktion sollten nach der Alkalieinwirkung keine Bromionen in der Lösung vorhanden sein.

15 g β -Brom- α, β -pentensäure wurden 1 Stde. mit 120 g 10-proz. Kalilauge gekocht. Nach Ansäuern der Lösung waren Bromionen vorhanden, die nach der zweiten Reaktion auch entstehen sollen; das Äthylacetylen

⁴⁾ Sudborough u. Thomas, Journ. chem. Soc. London **97**, 715 [1910].

⁵⁾ In bezug auf die Addition von Halogenwasserstoff verhalten sich die verwendeten ungesättigten Säuren gerade umgekehrt; vergl. z. B. Schjånberg, B. **70**, 2385 [1937].

⁶⁾ C. **1936** I, 4422.

konnte aber mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung nicht nachgewiesen werden. Durch Titration wurde die Menge Brom in der Lösung zu 0.016 Äquivalenten bestimmt, was einer Zersetzung von 20% entsprach. Die angesäuerte Lösung wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ging mit dem Wasser eine Verbindung über, die sich zum Teil im Aufsatz kondensierte und auf Grund der Reaktion mit *o*-Nitrobenzaldehyd nach F. Feigl, R. Zappert und S. Vásquez⁷⁾ ein Methylketon, und zwar Methyl-äthylketon, sein mußte, das aus der Pentinsäure nach der Reaktion $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entstanden war. Da es beim Abdestillieren des Alkohols im Vak. mit diesem entwichen war, war es mir zuerst entgangen.

Es ist also unmöglich, die α , β -Pentinsäure in entsprechender Weise wie die isomeren Säuren zu gewinnen, weshalb ich sie aus Äthylacetylen-natrium und Kohlendioxyd darstellte.

Die Chloride der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ (aus Methyläthylketon und Phosphorpentachlorid) und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ gaben bei Einwirkung von siedender alkoholischer Kalilauge hauptsächlich $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl} : \text{CH}_2$. Der Kohlenwasserstoff $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{H}$ konnte mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Deshalb führte ich die Reaktion nunmehr durch 16—20-stdg. Erhitzen auf 130—135° in einer calorimetrischen Bombe durch⁸⁾.

Nach Abkühlen der Bombe wurde der entstandene Kohlenwasserstoff abdestilliert (20—30°). Das Destillat, welches aus einer Mischung von Äthylacetylen und Dimethylacetylen bestehen konnte⁹⁾, wurde 4—5 Stdn. mit Natrium in der calorimetrischen Bombe auf 100° erhitzt. Die beiden Kohlenwasserstoffe, der letztere erst nach Umlagerung, gaben dieselbe Natriumverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CNa}$. Das Acetylnatrium, in absol. Äther aufgeschlämmt, setzte sich mit Kohlendioxyd, das 48 Stdn. in einem langsamen Strom durch die Lösung geleitet wurde, um. Das Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die freigemachte Säure mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde die Säure im Vak. fraktioniert (Sdp.₁₀ 104°)¹⁰⁾. Sie wurde bei Erkalten fest und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden. Schmp. 49.0°. Ausb. 2.5 g aus 75 g Methyläthylketon.

0.1653 g Sbst. : 0.0931 g H₂O, 0.3695 g CO₂. — 0.1992 g Sbst. : 18.65 ccm 0.1088-n. NaOH.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Ber. C 61.2, H 6.2, Äquiv.-Gew. 98.05.
Gef. „ 61.0, „ 6.3, „ 98.17.

⁷⁾ Mikrochemie (N. F.) **17**, 165 [1935].

⁸⁾ Zu den ersten Versuchen dienten Einschmelzrohre, die aber infolge des hohen Drucks sämtlich zersprangen, gleichgültig ob sie zu 80 oder 20% gefüllt waren. Die statt dessen verwendete calorimetrische Bombe wurde aber bei 130—135° auch nach einiger Zeit undicht, da der Dichtungsring aus Blei unter der Einwirkung der alkohol. Kalilauge erweichte. Deshalb mußte der Verschuß ab und zu nachgezogen werden.

⁹⁾ Faworsky, Journ. prakt. Chem. (N. F.) **37**, 382 [1888].

¹⁰⁾ Sdp.₃ 81—82° in C. **1936** I, 4422 muß falsch sein.