

Ueber γ -Oxybuttersäure.

Von Joseph Frühling.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule in Lemberg.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Im Jahre 1873 hat Saytzeff¹ durch Reduction des Succinylchlorides eine Substanz von der empirischen Formel $C_4H_6O_2$ erhalten, welche durch Einwirkung von Baryt-, respective Kalhydrat in das Salz einer Oxybuttersäure überführt werden konnte. Die in dieser Weise erhältliche Oxybuttersäure, die übrigens in reinem Zustande nicht erhalten wurde, und über deren Eigenschaften auch Saytzeff ausser, dass dieselbe eine feste, in Alkohol und Äther lösliche Substanz ist, keine näheren Angaben macht, wird von ihm als normale Oxybuttersäure erklärt und ihr die Formel $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zugesprochen.

Eine Säure von dieser Zusammensetzung musste leicht aus dem Trimethylenalkohol zu erhalten sein, indem man diesen zunächst in das Chlor- oder Bromhydrin, dann in das Cyanhydrin umwandelte, und dieses letztere schliesslich entweder mittelst Kalihydrat oder Salzsäure zerlegte.

Durch eine solche stufenweise Überführung des Trimethylenalkohols in Oxybuttersäure bot sich einestheils Gelegenheit, weitere Stützpunkte zur Beurtheilung der Constitution der theoretisch möglichen Oxybuttersäuren, andererseits aber des Trimethylenalkohols selbst zu gewinnen. Professor Freund veranlasste mich, Versuche in dieser Richtung zu machen, indem er mir gleichzeitig eine grössere Quantität Trimethylenalkohol zur Verfügung stellte.

Wiewohl nun meine Arbeit in mancher Richtung einiger Ergänzungen bedürfte, so sehe ich mich doch in Folge meines

¹ Ann. Chem. Pharm. 171, 258 u. f.

Abganges von der hiesigen technischen Hochschule gezwungen, deren Resultate, so wie sie sind, zu veröffentlichen.

Trimethylenbromhydrin.

Voraussehend, dass das Bromhydrin reactionsfähiger sein werde, als das Chlorhydrin, so wie auch um dieses erstere, bis dahin unbekanntes Derivat des Trimethylenalkohols näher kennen zu lernen, wurde zunächst diese Verbindung dargestellt.

Nach mehreren einschlägigen Versuchen erschien mir nachstehendes Verfahren als das geeignetste. 100 Theile Trimethylenalkohol werden mit 70 Theilen einer bei 125—126° herüber destillirten wässerigen Bromwasserstoffsäure vermischt, das so erhaltene Gemenge mit gasförmigem Bromwasserstoff bis zum starken Rauchen der Flüssigkeit gesättigt, und hierauf in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade durch vier bis fünf Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt so lange mit kaltem Wasser versetzt, bis in einer geklärten Probe auf neuerlichen Wasserzusatz keine Trübung mehr stattfindet. Wenn dann nach einiger Zeit die obere, wässrige Schichte sich völlig geklärt hat, so wird sie von der unteren öligen, der Hauptsache nach aus Trimethylenbromür bestehenden Flüssigkeit getrennt. Diese letztere wird zum Zwecke der Gewinnung des darin enthaltenen Bromhydrins mit schwach rauchender wässriger Bromwasserstoffsäure geschüttelt, die bromwasserstoffsäure Lösung nach dem Abscheiden des ungelöst gebliebenen Trimethylenbromürs mit der vorerwähnten wässrigen Flüssigkeit vermischt und mit Soda neutralisirt. Dabei wird ein Theil des in Lösung gewesenen Bromhydrins als schwach gelbgefärbte ölige Schichte abgeschieden, welche man entweder unter der wässrigen Flüssigkeit herauspipetirt oder in sonstwie geeigneter Weise davon trennt. Die wässrige Lösung, welche ausser Bromnatrium und dem unveränderten Trimethylenalkohol noch eine ansehnliche Menge Bromhydrins enthält, wird jetzt wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen wird nach dem Abdestilliren des Äthers ein nahezu farbloses, jedoch etwas Trimethylenalkohol enthaltendes Bromhydrin erhalten, welches mit dem beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Soda

abgeschiedenen ¹ vereinigt und zur Entfernung des unveränderten Trimethylenalkohols mit Wasser gewaschen wird.²

Nach dem Waschen ist das Bromhydrin zur Überführung in Cyanhydrin und Oxybuttersäure ohne Weiters verwendbar. Will man es jedoch vollkommen rein erhalten, so wird es entweder durch Chlorcalcium oder längeres Verweilen in einer flachen Schale unter dem Recipienten einer Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet und im luftverdünnten Raume destillirt. Ein unter dem Drucke von 185 Mm. als farblose, ein wenig dickliche Flüssigkeit zwischen 98—112° C. herüberdestillirtes Bromhydrin hatte ein spezifisches Gewicht = 1.5374 bei 20° und besass einen dem Trimethylenbromür ähnlichen, jedoch schwächeren Geruch. Zwei Brombestimmungen, von denen die eine 57.50 Proc., die zweite 57.88 Proc. Brom finden liess, sprachen für die Reinheit des Präparates, indem die Theorie 57.55 Proc. Brom verlangt.

Was die Ausbeute an rohem Bromhydrin anbelangt, so war dieselbe beim Einhalten des eingangs erwähnten Verhältnisses im Mittel von zwei Versuchen circa 80 Proc. vom angewandten Trimethylenalkohol, bei einem dritten Versuche, wobei weniger Bromwasserstoff zur Wirkung kam, blieb die Menge des Bromhydrins nahezu dieselbe und nur jene des Trimethylenbromürs erwies sich geringer, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

¹ Zuvor überzeugt man sich jedoch an einer kleinen Probe, ob dasselbe frei von Trimethylenbromür ist, in welchem Falle es sich in schwach rauchender Bromwasserstoffsäure vollkommen klar lösen muss. Sollte dies nicht der Fall sein, so müsste es durch Lösen in Bromwasserstoffsäure vom darin unlöslichen Bromür getrennt und aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Soda u. s. w. wieder abgeschieden werden.

² Da das Bromhydrin jedoch in Wasser ziemlich löslich ist (1 Theil in circa 6 Theilen Wasser, so darf das Waschen nicht zu weit getrieben werden. Am besten verfährt man in der Weise, dass man das rohe Bromhydrin 3—4mal mit kleinen Mengen (etwa $\frac{1}{4}$ vom Gesamtvolum) Wasser durchschüttelt, das zu den folgenden Waschungen bestimmte Wasser genau wiegt und nach dem Durchschütteln und Klären den in Lösung gegangenen Antheil bestimmt. Findet man, dass bei zwei nacheinander erfolgten Waschungen das Mengenverhältniss des in Lösung Gehenden sich nicht mehr ändert, so ist die Waschung als beendet anzusehen.

	Trimethylenalkohol	Wässrige Bromwasserstoffsäure	Aufnahme an gasförmigem BrH
I.	100 Grm.	70 Grm.	90 Grm.
II.	100 "	70 "	110 "
III.	100 "	50 "	65 "

Ausbeute:

	Trimethylenbromür	Direct abgeschiedenes Bromhydrin	Mit Äther extrahirtes Bromhydrin
I.	50 Grm.	48 Grm.	26 Grm.
II.	48 "	61 "	38 "
III.	15 "	35 "	48 "

Trimethylencyanhydrin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Trimethylenbromhydrin mit dem gleichen Gewichtstheile fein zerriebenen Cyankaliums ¹ und etwa der siebenfachen Menge 90procentigen Alkohols in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte so lange auf einem Sandbade erhitzt, bis der Retorteninhalt in Folge des ausgeschiedenen Bromkaliums stark zu stossen begann, was etwa nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Sieden der Fall war. Hierauf wurde erkalten gelassen, vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und nachdem dieses letztere mit ein wenig Alkohol gewaschen war, wurde von dem Filtrate der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Da hiebei wieder eine Abscheidung von Bromkalium stattfand, so wurde neuerdings filtrirt, das Filtrat bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und nun der Rest des Alkohols vollends abdestillirt.

Der Destillationsrückstand wurde hierauf mit erneuten Mengen Äthers mehrere Male ausgeschüttelt und von den vereinten Ätherauszügen der Äther abdestillirt. Als Rückstand blieb hiebei das rohe Cyanhydrin in Form einer gelben Flüssigkeit, welche nach dem vollständigen Abdunsten des Äthers, einen schwachen, den Nitrilen ähnlichen Geruch besass.

¹ S. g. 96—98procentiges Cyankalium aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin.

Ein reines Präparat aus diesem rohen Cyanhydrin durch Destillation zu erhalten, gelang nicht. Als dasselbe der Destillation unterworfen wurde, destillirte zwar zwischen 240—280° eine farblose Flüssigkeit herüber, jedoch war deutliche Ammoniakentwicklung bemerkbar. Für eine Stickstoffbestimmung wurde eine bei wiederholter Destillation zwischen 240—250° überdestillirte Fraction verwendet, nachdem dieselbe zuvor einige Tage, bis zur Annahme constanten Gewichtes und dem Verschwinden des ammoniakalischen Geruches, neben Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe gestanden hatte.

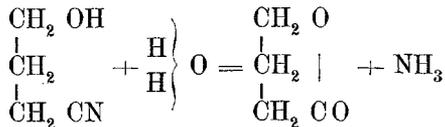
I. 0·7185 Grm. lieferten 1·5464 Platinsalmiak,

II. 0·317 " " 0·661 "

woraus sich für I 13·5 Procent und für II 13·1 Procent N berechnet, während die Theorie 16·47 Proc. N verlangt.

Eine Destillation des Cyanhydrins im luftverdünnten Raume hatte auch keinen besseren Erfolg.

Bei der grossen Leichtigkeit, womit das Cyanhydrin, wie später constatirt wurde, ebenso durch Säuren wie Alkalien zerlegt wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass schon bei der blossen Destillation, in Folge eines geringen Rückhaltes an Wasser, dasselbe theilweise im Sinne der Gleichung

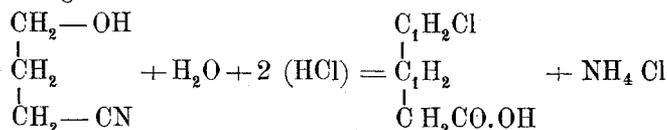


in Ammoniak und das Lacton der Oxybuttersäure zerlegt wird.

Oxybuttersäure.

Zur Überführung in Oxybuttersäure wurde theils rohes, theils destillirtes Cyanhydrin verwendet und die Zerlegung ebensowohl durch Kochen mit einer wässrigen Kalihydratlösung, wie auch durch Erhitzen mit dem doppelten Gewicht rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bewerkstelligt. Es wurde dabei die Erfahrung gemacht, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Stunden das Cyanhydrin durch die Salzsäure merklich zerlegt wird, was an der Ausscheidung einer ansehnlichen Menge Salmiaks erkenntlich war; als darauf die Röhren zur Beendigung der Reaction einige Stunden im Wasserbade

erhitzt worden waren, fand sich in denselben neben dem Salmiak eine ölige, specifisch schwerere Flüssigkeit, welche in einem für die Analyse tauglichen Zustande zwar nicht erhalten werden konnte, von der jedoch constatirt wurde, dass sie durch Erhitzen mit Wasser in Salzsäure und Oxybuttersäure zerfällt. Es macht dies die Annahme wahrscheinlich, dass ein Theil des Cyanhydrins unter dem Einflusse rauchender Salzsäure im Sinne folgender Gleichung:



in Chlorbuttersäure und Salmiak zerfällt.

In der Folge wurde daher statt rauchender Salzsäure, eine mässig verdünnte Säure zur Anwendung gebracht und aus dem Reactionsproduct die Oxybuttersäure durch Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Vortheilhafter ist es, die Zerlegung des Cyanhydrins durch Kochen mit Kalilauge zu bewerkstelligen. Hiezu wurde das rohe Einwirkungsproduct des Cyankaliums auf Trimethylbromhydrin sowie es nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnen wird, verwendet. Nach etwa dreistündigem Kochen ist keine Ammoniakentwicklung mehr bemerklich. Man neutralisirt alsdann den Kaliüberschuss mit Schwefelsäure und dampft zur Trockene ein. Aus der zerriebenen Salzmasse wird das oxybuttersaure Kali durch Weingeist extrahirt und, nach dem Abdestilliren dieses Letzteren aus dem Rückstande die Oxybuttersäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen.

Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibt die rohe Oxybuttersäure als eine schwach gelbliche syrupartige Flüssigkeit, welche auch nach längerem Verweilen im Exsiccator neben Schwefelsäure nicht krystallinisch wird.

Da ich befürchtete, dass die Oxybuttersäure bei der Destillation sich in ähnlicher Weise wie die homologe Milchsäure zerlegen könnte, so trachtete ich, dieselbe zunächst in ein krystallisirbares Salz umzuwandeln, um dann aus diesem, nach entsprechender Reinigung desselben, die reine Säure wieder in Freiheit setzen zu können. Alle Versuche, aus dieser rohen Säure ein krystallisir-

bares oder sonst zur Reinigung taugliches Salz zu gewinnen, blieben jedoch fruchtlos. Es wurden beispielsweise die Salze des Kaliums, Calciums, Bariums; Bleis, Zinks, Cadmiums, Thalliums Silbers und Mangans dargestellt, alle erwiesen sich jedoch entweder als gummiartige, undeutlich krystallinische, oder gar syrupöse Massen, von denen noch am meisten ansprechend das Baryt-, Zink- und Kalksalz waren. Da jedoch auch diese nicht die Kriterien der Reinheit boten, so wurde aus sämmtlichen Salzen die Säure wieder in Freiheit gesetzt, in der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen werde, daraus einen leichter zu reinigenden Ester zu erhalten.

In dieser Zeit erschien das erste und zweite Heft des Journals für praktische Chemie, worin eine neue Arbeit Saytzeffs „Über das Product der Reduction von Succinylchlorid und über die normale γ -Oxybuttersäure“ abgedruckt ist, worin unter Anderm gesagt wird, dass die Oxybuttersäure bei der Destillation leicht in ihr Lacton umwandelbar ist, welches einerseits als constant siedende Flüssigkeit in für die Analyse tauglicher Form erhalten werden kann, während andererseits daraus leicht reine Salze der Oxybuttersäure zu gewinnen seien.

Auf diese Angabe hin wurde ein Theil meiner rohen Säure der Destillation unterworfen, und in der That dabei eine zwischen $202 - 203^\circ$ destillirende, vollkommen farblose Flüssigkeit erhalten, welche in Wasser löslich, damit jedoch nicht in jedem Verhältnisse mischbar war. Das specifische Gewicht derselben fand ich bei $20^\circ = 1.1302$, und zwei Verbrennungen, die ich damit anstellte, gaben mit der theoretischen Zusammensetzung des Butyrolactons ziemlich genau stimmende Zahlen.

I. 0.308 Grm. Substanz gaben im Sauerstoff verbrannt: 0.6205 Grm. CO_2 und 0.20 Grm. H_2O .

II. 0.238 Grm. gaben ebenso 0.484 Grm. CO_2 und 0.1505 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für:
I	II.	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$
C. .54.94	55.46	55.81
H. . 7.21	7.02	6.97

Die völlige Überführung der Oxybuttersäure in ihr Anhydrid scheint übrigens an gewisse Umstände gebunden zu sein, da in

einem andern Falle eine nahezu bei derselben Temperatur herüber destillirte Flüssigkeit, mit Wasser nach jedem Verhältniss mischbar war, und neben grösserem Wasserstoffgehalt, bei der Verbrennung circa 4 Procent Kohlenstoff weniger finden liess, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

0·2505 Grm. gaben 0·4725 Grm. CO_2 0·191 Grm. H_2O .

Entsprechend: 51·44 Procent C und 8·47 Procent H.

Offenbar war in diesem letzten Falle, bei der Destillation der Oxybuttersäure ein Theil davon unverändert herüberdestillirt.

Zur weiteren Identificirung meiner Oxybuttersäure wurde das Lacton, durch Erhitzen mit reiner Kalkmilch, Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure-Anhydrid und Eindampfen der filtrirten Lösung in das Kalksalz umgewandelt. Dieses wurde nach längerem Stehen im Exsiccator als farblose gummiartige Masse erhalten, welche beim Berühren mit einem Glasstabe krystallinisch zu werden begann, und nach wenigen Stunden der ganzen Masse nach in eine weisse, trockene Krystallmasse umgewandelt war, welche sich leicht zerreiben liess. Dieses Salz zeigte nicht die geringsten Anzeichen von Hygroscopität, wiewohl es in Wasser sehr leicht löslich ist; in Alkohol hingegen ist es nahezu unlöslich.

1·106 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0·251 CaO entsprechend 15·92 Procent Ca, während die Theorie 16·26 Procent verlangt.

Zur Darstellung des Kalisalzes, welches Saytzeff als krystallinisch beschreibt, wurde ein destillirtes Cyanhydrin verwendet. Dieses letztere wurde mit einer Lösung von reinem Kalihydrat gekocht, solange noch Ammoniakentwicklung bemerkbar war, dann wurde Kohlensäure-Anhydrid in die Lösung geleitet, hierauf zur Trockene gebracht und mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde eine syrupöse Flüssigkeit erhalten, welche nach einiger Zeit im Exsiccator krystallinisch wurde, nachdem sie zuvor auf etwa 120° erhitzt worden war. Das so erhaltene Salz liess sich durch Lösen in einer geringen Menge heissen, absoluten Alkohols leicht reinigen, da es aus solcher Lösung beim Abkühlen im Exsiccator herauskrystallisirte.

I. 0·371 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen 0·177 Grm. K_2CO_3 .

II. 0·352 Grm. gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrom 0·4605 Grm. CO_2 , 0·146 Grm. H_2O und 0·170 K_2CO_3 .

Für die Analysen wurde das Salz bei 120° getrocknet.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$\text{C}_4\text{H}_7\text{KO}_3$
C. . . —	33·37	33·75
H. . . —	4·60	4·92
K. . 26·95	27·30	27·55

Da das Lacton, wenn es etwas Wasser enthält, nach einiger Zeit leicht in die Säure umgewandelt wird, so kann diese Eigenschaft zur Gewinnung reiner Oxybuttersäure benützt werden. Über die Eigenschaften dieser letzteren hat bereits Saytzeff Angaben gemacht; ich habe leider bei den Versuchen, ein krystallisirbares Salz aus meiner rohen Säure darzustellen, viel an Material verloren und konnte demnach ein eingehenderes Studium ihrer Eigenschaften nicht unternehmen. Doch halte ich es ausser allem Zweifel, dass meine Säure mit jener von Saytzeff identisch ist, und die dritte isomere, von der normalen Buttersäure derivirende Oxybuttersäure von der Formel:

