

145. W. Caspary und B. Tollens: Ueber den Acrylsäure-Aether und die Acrylsäure.

(Eingegangen am 20. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Verschiedenen Chemikern, welche über die Acrylsäure gearbeitet haben, war es nicht gelungen, die Aether derselben rein darzustellen; denn, wenn auch Redtenbacher's Versuche ein theilweises Gelingen boten, ergaben doch die von Claus, sowie neuerlich von Linnemann^{*)} veröffentlichten ein völlig negatives Resultat.

Auf dem Wege, welcher zur Acrylsäure führte^{**)}, sind wir jetzt zum Acrylsäure-Aether gelangt, nämlich durch Entbromung des Aethers der Dibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung. Nach Beendigung der ziemlich lebhaften Reaction vermischt man mit Wasser und destillirt einen Theil ab, worauf man aus diesem stark alkoholhaltigen Destillate durch systematisches Destilliren mit Wasser und Vermischen mit Kochsalz den stets zuerst übergehenden Aether gewinnt. Nach wiederholtem Waschen mit Kochsalzlösung und Trocknen mit Kupfervitriol und darauf Chlorcalcium destillirte er bei 100 — 101° und gab 60.42 pCt C und 8.25 pCt. H statt 60 pCt. C und 8 pCt. H, welche sich für die Formel $C^3H^3O^2$, C^3H^4 berechnen. Substanz einer zweiten Darstellung von 100 — 102° Siedepunkt ergab 59.49 pCt. C und 7.94 pCt. H. Es ist der Acrylsäure-Aether eine farblose, höchst durchdringend, jedoch nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche etwas die Haut ätzt.

Er entsteht aus dem Dibrompropionsäure-Aether nach folgender Gleichung:



Wenn man bei der Bereitung nicht sehr sorgfältig wäscht, und nicht mit Chlorcalcium trocknet, zeigt das erhaltene Produkt einen bei circa 80° liegenden Siedepunkt, der sich allmählig auf 95° erhöht, und bei der Analyse wurden 54.05 und 55.47 pCt. C gefunden; wahrscheinlich war noch Alkohol beigemischt. (Redtenbacher fand ähnliche Zahlen.)

Freie Acrylsäure haben wir schon vor längerer Zeit mittelst des Bleisalzes auf dem Redtenbacher'schen Wege bei 170 — 190° erhalten; es ist eine höchst eigenthümlich stechend riechende Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei 140 — 145° übergeht. Durch theoretische Betrachtungen (Vergleichung der Schmelzpunkte von Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, Crotonsäure und Buttersäure u. s. w.) wurden wir veranlasst, ihr einen relativ hohen Schmelzpunkt beizulegen, und in der That bildeten sich bei — 15° in der Flüssigkeit quadratische Tafeln, welche ungefähr

^{*)} Annalen der Chemie und Pharmacie 168, S. 95.

^{**)} Diese Berichte 1871, S. 806.

Die Hälfte derselben ausmachten. Versuche, die Krystalle von Flüssigkeit zu befreien, sind bis jetzt erfolglos geblieben, sie schmelzen stets sehr leicht wieder und ebenso die Fraction 100 — 110°, welche einmal sogar völlig erstarrt war.

Eine Umwandlung, wie Linnemann sie an seiner festwerdenden Acrylsäure beschreibt, haben wir nicht beobachtet.

Wir hoffen in Kürze über den beschriebenen Aether und die übrigen auf analoge Weise darzustellenden Aether der Acrylsäure näher zu berichten und reserviren uns die Untersuchung derselben.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen, 17. Juni 1872.

146. V. Wartha: Ueberzweckmässige Gasentwicklungs-Apparate.

(Eingegangen am 18. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die bisher so zahlreich empfohlenen constanten Gasentwicklungs-Apparate beruhen fast durchweg auf dem Princip des Döbereiner'schen Zündapparates, bei welchen während des Stillstandes ein mehr oder minder starker Ueberdruck im Apparate herrscht, wodurch die Flüssigkeit abgehalten wird mit dem zu zersetzenden Körper in Berührung zu kommen. Nur zu bekannt ist der Uebelstand dieser Apparate, dass selbst nach Schliessung der Hähne eine im geringen Maasse immer fortdauernde Gasentwicklung nicht vermieden werden kann; man hat zur Beseitigung des genannten Uebelstandes Apparate empfohlen, bei welchen der zu zersetzende Körper in die Säure hineingetaucht und dann wieder emporgezogen oder aber das successive Berühren des Körpers mit der Säure durch höher und niedriger Stellen der dieselben enthaltenden Gefässe hervorgebracht wurde. Erstere Apparate leiden an dem Uebelstand, dass der das Zersetzungs-Gefäss enthaltende Stab durch häufigeren Gebrauch sich rasch abnutzt und oft bei der geringsten Erschütterung des Gefässes Gasentwicklung veranlasst, während mit letzteren Apparaten die Manipulation zu umständlich ist, abgesehen von dem Uebelstande, dass bei Beginn der Entwicklung die mit Salz meist gesättigten Theile der Säure mit dem zersetzenden Körper in Berührung kommen.

In Folgendem will ich einige Apparate beschreiben, die nach meinem Principe zusammengestellt sind, das, wie ich glaube, für diese Zwecke noch nicht angewendet wurde. Ohne Detailbeschreibung wird der in Figur I. abgebildete Apparat verständlich sein, der in der einfachen und so handlichen Form der Spritzflasche besonders bei qualitativen Analysen, wo man oft nur einiger Gasblasen von H_2 , S bedarf, gute Dienste leistet. Durch mehr oder minder starkes Hineinblasen