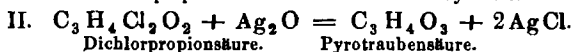
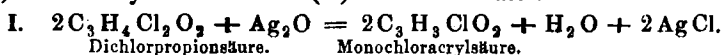


486. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss der α -Monochloracrylsäure aus α -Dichlorpropionsäure.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnikum [Carolo-Wilhelminum] zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 12. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Wir haben der Gesellschaft bereits berichtet¹⁾, dass die dem flüssigen bei 103°—107° siedenden Dichlorpropionitril entsprechende Säure mit der α -Dichlorpropionsäure identisch ist, deren Aethyläther Klimenko²⁾ aus dem durch Einwirkung von PCl₅ auf Pyrotraubensäure entstehenden Chlorid dargestellt hat und dass sie sich durch Einwirkung von Ag₂O oder Ag₂CO₃ je nach den Versuchsbedingungen in eine Säure von der Zusammensetzung einer Monochloracrylsäure (I) oder in Pyrotraubensäure (II) überführen lässt:



Nachdem wir nunmehr die Monochloracrylsäure genauer untersucht haben, verfehlen wir nicht, über dieselbe Folgendes mitzutheilen.

Darstellung der α -Monochloracrylsäure.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur und in trockenem Zustande zersetzt sich, wie bereits erwähnt³⁾, das Ag-Salz der α -Dichlorpropionsäure langsam unter Abspaltung von AgCl in Monochloracrylsäure, unter Wasser und bei Siedhitze vollzieht sich die Umwandlung in wenigen Minuten. So leicht es demnach ist, zu einer wässerigen Lösung der Monochloracrylsäure zu gelangen, — man hat nur nöthig in eine wässrige Lösung der Dichlorpropionsäure auf 1 Mol. derselben $\frac{1}{2}$ Mol. Ag₂O oder Ag₂CO₃ einzutragen, zu erwärmen und wenn die Flüssigkeit kein AgCl mehr abscheidet, von diesem abzufiltriren — so grosse Schwierigkeiten stellen sich wegen der Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit der Monochloracrylsäure der Isolirung derselben entgegen. Nach vielen, zur Auffindung eines zweckmässigen Verfahrens angestellten Versuchen, sind wir bei der folgenden, eine relativ gute Ausbeute gebenden Methode stehen geblieben.

In die mit wenig Wasser verdünnte Dichlorpropionsäure (1 Mol.), welche sich in einer tubulirten, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte befindet, wird nach und nach Ag₂CO₃ ($\frac{1}{2}$ Mol.) eingetragen und dafür gesorgt, dass ein möglichst gleichmässiger Brei entsteht. Unter stürmischer Entwicklung von CO₂ und beträchtlicher Tempe-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1876; X, 264.

²⁾ Diese Berichte III, 465; V, 477.

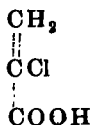
³⁾ A. a. O.

raturerhöhung bildet sich das Silbersalz der Dichlorpropionsäure und wird sofort weiter in AgCl und Monochloracrylsäure zerlegt¹⁾. Nachdem man, um vollständige Zersetzung herbeizuführen, noch einige Zeit am Rückflusskühler auf 100° erwärmt hat, wird die Masse im Oelbade der Destillation unterworfen. Was bis 110° übergeht, ist fast nur Wasser, zwischen 110° und 150° folgt eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Chloracrylsäure und von 150—200° unter theilweiser Zersetzung (Abspaltung von Salzsäure) die rohe Säure. Wird diese durch wasserfreien Kupfervitriol entwässert und dann mit eingesenktem Thermometer von Neuem rectificirt, so geht der grösste Theil derselben bei 176—181° über; dieser repräsentirt die reine Monochloracrylsäure. Die Formel $C_3H_3ClO_2$

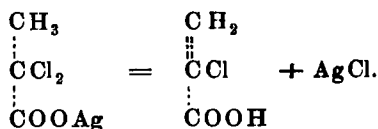
	verlangt	gefunden
Cl	33.3 pCt.	33.4 pCt.

Eigenschaften. Farblose ölige Flüssigkeit, von schwachem eigenthümlichen Geruch, in Wasser, Weingeist und auch in Aether in jedem Verhältniss löslich, aus wässriger Lösung durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht abscheidbar. (Unterschied von α -Dichlorpropionsäure.) Sie verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und in namhaften Mengen mit den Wasserdämpfen. Für sich destillirt zersetzt sie sich partiell unter Abspaltung von Salzsäure.

Constitution. Nach ihrer Entstehung aus α -Dichlorpropionsäure kann die Monochloracrylsäure nur die durch die Formel:



ausgedrückte Constitution haben:



Wir bezeichnen sie wegen ihrer Analogie mit der α -Monochlorpropionsäure als α -Monochloracrylsäure. Sie entspricht der von Philipp und Tollens²⁾ aus α -Dibrompropionsäure erhaltenen Bromacrylsäure und ist isomer mit der von Werigo und Werner³⁾ aus Glycerinsäure, von Pinner⁴⁾ aus Trichlormilchsäureäther und von

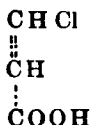
¹⁾ Wird umgekehrt die Säure zu dem Ag_2CO_3 gegeben, so entsteht leicht etwas Pyrotraubensäure.

²⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 171, S. 333.

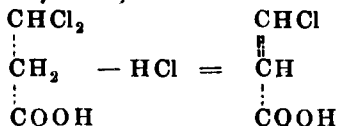
³⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 170, S. 170.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 963.

Wallach und Hunäus¹⁾ aus Chloralid dargestellten Säure, die nach ihrer Constitution:



als Monochloracrylsäure bezeichnet werden kann²⁾. Die Nichtidentität unserer Chloracrylsäure mit der von den zuletzt genannten Forschern dargestellten liefert einen indirecten Beweis dafür, dass die von uns aus Dichlorpropionitril erhaltene Dichlorpropionsäure die der Formel: $\text{CH}_3\text{---CCl}_2\text{---COOH}$ entsprechende Constitution besitzt, d. h. α -Dichlorpropionsäure ist. Da die von Henry³⁾ durch Oxydation des Allyldichlorhydrin, von Werigo, Okulitsch, Werner und Melikoff⁴⁾ aus Glycerinsäure dargestellte Dichlorpropionsäure unzweifelhaft die β -Säure: $\text{CH}_2\text{Cl---CHCl---COOH}$ ist, unsere Säure aber wegen der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften mit diesen nicht identisch sein kann, so bleibt nur die Wahl zwischen den Formeln: $\text{CH}_3\text{---CCl}_2\text{---COOH}$ (α -Säure) und $\text{CHCl}_2\text{---CH}_2\text{---COOH}$ (γ -Säure). Wäre sie die γ -Säure, so müsste sie nach Gleichung:



eine mit der von Werigo und Werner u. A. m. aus β -Dichlorpropionsäure dargestellten β -Chloracrylsäure identische Säure geben. Da dieses nicht der Fall ist, so kann sie nur die Constitution besitzen, die wir ihr auf Grund der Identität mit der von Klimenko⁵⁾ aus Pyrotraubensäure erhaltenen Säure vindicirt haben⁶⁾.

¹⁾ Diese Berichte X, 567.

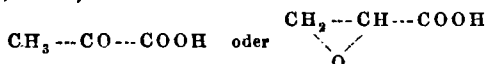
²⁾ Es ist zu bemerken, dass, während Werigo und Werner, sowie Wallach und Hunäus die Säure als eine krystallisierende, bei 65° resp. 84—85° schmelzende Verbindung beschreiben, Pinner angiebt, dass dieselbe eine Flüssigkeit sei.

³⁾ Diese Berichte VII, 409.

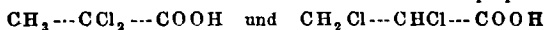
⁴⁾ Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 167, S. 49; Bd. 170, S. 168 und diese Berichte X, 1499.

⁵⁾ Diese Berichte III, 465; V, 477.

⁶⁾ Nach den schönen Untersuchungen von Böttinger (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 188, S. 298) muss die Brenstraubensäure nach einer der beiden Formeln:



constituirt sein. Von diesen Formeln lassen sich nur 2 Dichlorpropionsäuren:



ableiten. Da die letztere Formel unzweifelhaft der aus Allyldichlorhydrin und Glycerinsäure entstehenden Säure (β -Dichlorpropionsäure) zukommt, so bleibt für die

Die Salze der α -Monochloracrylsäure wurden durch Neutralisation der wässrigen, bei Einwirkung von Ag_2CO_3 auf Dichlorpropionsäure entstehenden Lösung mittelst der betreffenden Base oder deren Carbonat und Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur, in der Regel im Vacuo, dargestellt. Dampft man bei erhöhter Temperatur ein, so zersetzen sie sich mehr oder weniger leicht unter Abspaltung von Chlormetallen und Bildung syrupförmiger Körper.

Kaliumsalz: $\text{CH}_2 = \text{CCl} \cdots \text{COOKa} + \text{H}_2\text{O}$. In Wasser sehr leicht lösliche Tafeln und Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, dabei undurchsichtig werden und sich schon wenig über 100° unter Bräunung und Entweichen stechend riechender Dämpfe zersetzen.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	11.0 pCt.	11.1 pCt.
Ka	23.6 -	24.0 -

Natriumsalz: $\text{CH}_2 = \text{CCl} \cdots \text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$. Lange flache in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die an der Luft verwittern.

	Gefunden.	Berechnet.
Na	17.9 pCt.	17.9 pCt.

Calciumsalz: $(\text{CH}_2 = \text{CCl} \cdots \text{COO})_2\text{Ca} + 7\text{H}_2\text{O}$ resp. $2\text{H}_2\text{O}$. Bleibt beim Veräunsten seiner Lösung in verdünntem Weingeist unter der Luftpumpe als Gallerte zurück, in welcher sich mittelst des Mikroskops einzelne Krystalle erkennen lassen. Getrocknet bildet es ein weisses Pulver. Das so dargestellte Salz enthält $7\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	33.8 pCt.	33.4 pCt.
Ca	10.6 -	10.6 -

Im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, wurde dieses Salz allmählig feucht und zerfloss schliesslich. Aus der zerflossenen Masse fällt absoluter Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver, welches der Zusammensetzung: $(\text{CH}_2 = \text{CCl} \cdots \text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprach.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	12.4 pCt.	12.5 pCt.
Ca	15.7 -	15.9 -

Bariumsalz: $(\text{CH}_2 = \text{CCl} \cdots \text{COO})_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als Gallerte zurück, die durch absoluten Alkohol in ein weisses, unter dem Mikroscope krystallinisch erscheinendes Pulver umgewandelt wird.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	13.2 pCt.	13.4 pCt.
Ba	34.4 -	34.1 -

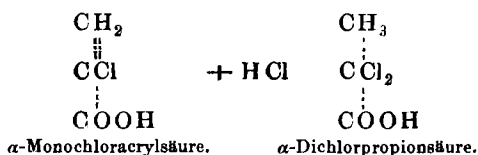
Säure aus Brenztraubensäure nur die andere Formel übrig. Umgekehrt spricht die Bildung einer Dichlorpropionsäure von der Structur: $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2 \cdots \text{COOH}$ (bewiesen durch die Ueberführung in eine Monochloracrylsäure von der Structur: $\text{CH}_2 = \text{CCl} \cdots \text{COOH}$) sehr zu Gunsten der Formel: $\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{COOH}$ für die Pyrotraubensäure.

Silbersalz: $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COO Ag}$. In Wasser reichlich lösliche kleine weiße Blättchen, die sich äusserst leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von AgCl zersetzen. Der Silbergehalt (nach Abzug des als AgCl vorhandenen Ag) stimmt zu der Formel des chloracrylsäuren Salzes.

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	49.1 pCt.	50.6 pCt. ¹⁾

Ueberführung der α -Monochloracrylsäure in α -Dichlorpropionsäure.

Wird reine, bei $175-181^\circ$ siedende α -Monochloracrylsäure mit conc. Salzsäure in geschlossenen Röhren bei $120-150^\circ$ 3—4 Stunden erhitzt, so geht sie in α -Dichlorpropionsäure über. Der Siedepunkt der so gebildeten Dichlorpropionsäure, die durch Zusatz von Schwefelsäure aus der salzsauren Flüssigkeit abgeschieden wurde, lag bei $186-190^\circ$. Ebenso wird schon unter gewöhnlichem Druck, durch Einleiten von HCl in die erwärmte wässrige Lösung der Chloracrylsäure, α -Dichlorpropionsäure gebildet. Das aus dieser Säure dargestellte Calcinmsalz besass die Zusammensetzung und die Eigenschaften des früher von uns beschriebenen α -dichlorpropionsäuren Calcium: $(\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{COO})_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Bildung der α -Dichlorpropionsäure unter den angegebenen Bedingungen veranschaulicht die Gleichung:



Dieses Verhalten der α -Monochloracrylsäure ist bemerkenswerth, weil die α -Monobromacrylsäure, wie Philippi u. Tollens (l. c.) angegeben haben, nicht in die ihr entsprechende α -Dibrompropionsäure, sondern in die isomere β -Dibrompropionsäure übergeführt wird.

Wird durch die alkoholische Lösung der Monochloracrylsäure HCl geleitet, so entsteht leicht und glatt der bei 160° siedende Aethyläther der α -Dichlorpropionsäure. Durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak resultirte aus diesem bei 117° schmelzendes α -Dichlorpropionamid ²⁾.

¹⁾ 0.636 Gr. Salz enthielten 0.1255 AgCl .

²⁾ Wegen der Schwierigkeit, mit welcher die Darstellung des reinen (von AgCl freien) Silbersalzes der Monochloracrylsäure verbunden ist, haben wir vorläufig von der Darstellung eines Aethers der Säure Abstand genommen. Wir werden demnächst die Darstellung eines solchen mittelst des leicht rein zu erhaltenden Na-Salzes versuchen.

Verhalten der α -Monochloracrylsäure gegen Wasserstoff in statu nascendi.

Wegen der widerstreitenden Angaben, die Philippi u. Tollens¹⁾ einerseits und Linnemann²⁾ andererseits in Betreff des Verhaltens der Acrylsäure gegen nascirenden Wasserstoff gemacht haben, schien uns eine Prüfung unserer Säure in derselben Richtung nicht ohne Werth zu sein. Die betreffenden Versuche, über die wir an einem anderen Orte ausführlich berichten werden, haben ergeben, dass die α -Monochloracrylsäure in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff schon bei mittlerer Temperatur in Propionsäure übergeführt wird.

Die weitere Untersuchung der α -Monochloracrylsäure behalten wir uns vor.

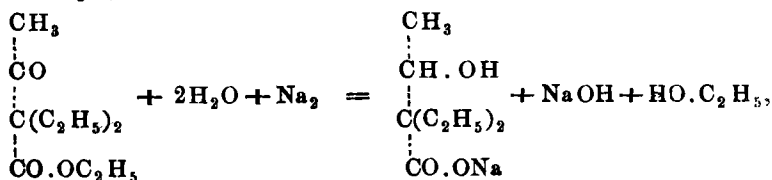
487. Heinr. Schnapp: Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Würzburg.)

(Eingegangen am 13. November.)

Wie Wislicenus früher nachgewiesen hat, nimmt Acetessigester bei Behandlung der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam unter Verseifung nascirenden Wasserstoff auf und geht in das Salz der β -Oxybuttersäure über, welche durch Erhitzen in Wasser und α -Crotonsäure zerfällt. Ganz analog verhalten sich die Monalkylacetessigester; sie liefern α -Alkyl- β -Oxybuttersäuren, welche sich bei höherer Temperatur in Wasser und Alkylerotonsäuren zersetzen (diese Berichte VIII, 1036 und 1037). Prof. Wislicenus betraute mich mit Prüfung der interessanten Frage, wie sich die α -Dialkyl- β -Oxybuttersäuren bei höherer Temperatur verhalten möchten.

Diäthylacetessigester geht bei Behandlung der wässrig-alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam leicht in das in schönen Blättchen krystallisirende Natriumsalz der α -Diäthyl- β -Oxybuttersäure, $C_8H_{15}NaO_3 + 6H_2O$, über



aus welchem sich die schwerlöslichen Salze $C_8H_{15}AgO_3$ und $C_8H_{14}CuO_3$

¹⁾ Ueber α -Dibrompropionsäure. *Annal. d. Chem. und Pharm.*, Bd. 171, S. 313.

²⁾ Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure. *Diese Berichte VII, 854.*