

### Verhalten der $\alpha$ -Monochloracrylsäure gegen Wasserstoff in statu nascendi.

Wegen der widerstreitenden Angaben, die Philippi u. Tollens<sup>1)</sup> einerseits und Linnemann<sup>2)</sup> 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  $\alpha$ -Monochloracrylsäure in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff schon bei mittlerer Temperatur in Propionsäure übergeführt wird.

Die weitere Untersuchung der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure behalten wir uns vor.

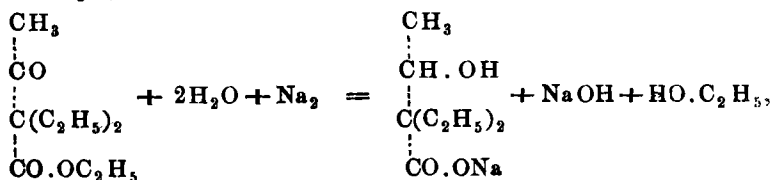
### 487. Heinr. Schnapp: Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure.

(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  $\beta$ -Oxybuttersäure über, welche durch Erhitzen in Wasser und  $\alpha$ -Crotonsäure zerfällt. Ganz analog verhalten sich die Monalkylacetessigester; sie liefern  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -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  $\alpha$ -Dialkyl- $\beta$ -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  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure,  $C_8H_{15}NaO_3 + 6H_2O$ , über

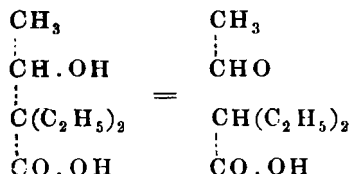


aus welchem sich die schwerlöslichen Salze  $C_8H_{15}AgO_3$  und  $C_8H_{14}CuO_3$

<sup>1)</sup> Ueber  $\alpha$ -Dibrompropionsäure. *Annal. d. Chem. und Pharm.*, Bd. 171, S. 313.

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

(basisches Kupfererz) durch Fällung der Lösungen mit den entsprechenden Metallsalzen gewinnen lassen. Die aus den Salzen abgewiesene freie  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure ist eine in Wasser schwerlösliche, dickliche Flüssigkeit, welche, wie die Milchsäure, leicht in Esteranhydride übergeht. Beim Erhitzen spaltet sie sich fast glatt in Aethylaldehyd und Diäthyllessigsäure



Letztere siedet zwischen  $195^\circ$  und  $197^\circ$  und hat das spezifische Gewicht 0.945. Ihr Silbersalz krystallisiert aus heissem Wasser in asbestähnlichen Nadeln von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AgO}_2$ . Das Bariumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba}$  ist krystallinisch, aber zerfließt leicht an feuchter Luft. Der Aethylester,  $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$  siedet bei  $151^\circ$ .

#### 488. Aug. Rücker: Zur Geschichte der Methylcrotonsäure

(Aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.)

(Eingegangen am 13. November.)

Während Acetessigester nach Geuther bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Eingiessen des Produktes in Wasser zwei isomere Säuren der Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2$ , die Chlorcrotonsäure und Chlorisocrotonsäure, liefert, so geht Methylacetessigester nur in eine einzige, mit Wasserdämpfen flüchtige, gechlorte Methylcrotonsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2$  über. Dieselbe schmilzt bei  $69.5^\circ$  und verflüchtigt sich bei wenig höherer Temperatur in beftig reizenden Dämpfen. Ihr Bariumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Ba}$  krystallisiert nur schwer und zerfließt leicht an feuchter Luft, ebenso das Natrium Salz  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2\text{Na}$ , während das wenig lichtempfindliche Silbersalz  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2\text{Ag}$  sehr schwer löslich ist. Der Aethylester  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  siedet zwischen  $173^\circ$  und  $175^\circ$ . Durch mehrmonatliche Einwirkung von Natriumamalgam wird die wässrige Lösung des Natriumsalzes nicht verändert.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, nach Rohrbeck aus Methylacetessigester gewonnen, wird beim Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure auf  $110^\circ$  nicht in eine  $\beta$ -Jod- $\alpha$ -Methylbuttersäure, sondern in gewöhnliche, bei  $62.5^\circ$  schmelzende Methylcrotonsäure übergeführt.