

46. R. Friedrich: Ueber die Zersetzung monohalogen substituierter Crotonsäuren durch Alkalien.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Seit einiger Zeit mit der Zersetzung der gechlorten Derivate ungesättigter Säuren beschäftigt, erlaube ich mir, einen Theil der bisher erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen, um mir dies Arbeitsgebiet zu sichern.

Der Untersuchung wurden bisher unterzogen:

1) die β -Chlorcrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, vom Sp. 94.5° .

2) die β -Chlorisocrotonsäure, $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \text{COOH}$, (?) vom Sp. 59.5° , beide aus Acetessigester dargestellt.

3) die α -Chlorcrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$ (?), vom Sp. 97.5° , aus Butylehloral erhalten.

4) die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure, vom Sp. 69.5° , aus Methylacetessigester dargestellt.

Ein Vorversuch wurde zur Zersetzung von Monobromcitronanhydrid angestellt.

Die zwei β -substituirten Crotonsäuren geben gleiche Zersetzungsprodukte; nur zersetzt sich die Säure vom Sp. 94.5° schon bei 70 bis 80° ; die Säure vom Sp. 59.5° erst bei $120 - 130^\circ$.

Mit verdünnter (6—7 pCt.) wässriger Lösung von Kaliumhydroxyd entsteht aus beiden Tetrolsäure vom Sp. 76.5° , Erstarrungspunkt 73° . Concentrirte wässrige Kalilösung (40—50 pCt.) liefert neben sehr wenig Tetrolsäure hauptsächlich Aceton.

Die β -Chlorisocrotonsäure giebt mit concentrirter äthylalkoholischer Kalilösung (20—25 pCt.) eine neue Säure der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Dieselbe schmilzt bei 137.5° unter Zersetzung, spaltet sich beim längeren Stehen mit Wasser und Spuren Mineralsäuren schon in der Kälte quantitativ in Kohlensäure, Aceton und Alkohol. Gegen Alkalien ist sie sehr beständig. Bei $200 - 220^\circ$ mit Kalihydrat zersetzt, liefert sie von flüchtigen Säuren nur Essigsäure.

Die neue Säure ist als ein Derivat der gechlorten Crotonsäure aufzufassen, in welchem das Chloratom durch die Gruppe OC_2H_5 ersetzt ist.

Man erhält diese Aethoxysäure gleichfalls beim Erhitzen des β -chlorisocrotonsäuren Kaliums mit Natriumäthylat.

Das homologe Methylderivat, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, vom Sp. 128.5° , wurde beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Lösung von Kalihydrat dargestellt.

Die Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ von denselben Eigenschaften wurde auch aus der β -Chlorcrotonsäure mit Natriumäthylat erhalten.

Weitere Versuche sind vorbereitet, um über die wahrscheinliche physikalische Isomerie der erwähnten zwei Chlorcrotonsäuren Aufschluss zu erhalten.

Die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure giebt bei 140° mit concentrirter (57 pCt.) wässriger Kalilösung nicht Monochlorpropylen (Demarçay¹), sondern Methyläthylketon neben Kohlensäure. Versuche zur Zersetzung mit verdünnter wässriger Kalilösung und mit Alkylaten sind vorbereitet.

Die aus Butylchloral dargestellte Chlorcrotonsäure vom Sp. 97.5° zersetzt sich erst bei 190 — 220° mit wässrigem Kalihydrat. Als Zersetzungsprodukte wurden gefunden Kohlensäure, hauptsächlich Essigsäure, Oxalsäure und eine syrupartige Säure, deren Reinigung nicht gelang, neben Wasserstoff.

Versuche sind angestellt, diese Säure vom Sp. 97.5° zu vergleichen mit den aus dem Crotonsäuredichlorid darstellbaren. Es wurde bis jetzt eine aus Schwefelkohlenstoff in schönen Blättchen krystallisirende Säure erhalten, deren Sp. vorläufig zu 97 — 98° bestimmt wurde.

Ferner wurde versucht, diese Säure durch Addition von Salzsäure an Tetrolsäure zu erhalten. Die bisher isolirte Säure zeigt den Sp. 94.5° .

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Tetrolsäure mit concentrirter wässriger Kalilösung bei 105° fast völlig zu Aceton und Kohlensäure zersetzt wird. Essigsäure entsteht in geringen Mengen.

Die Oxydation der Tetrolsäure mit Kaliumpermanganat lieferte Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure.

Ausführliche Mittheilung wird an anderer Stelle folgen.

Würzburg, Chemisches Institut.

47. K. Seubert und G. Link: Analysen einiger Pfahlbau-Nephrite.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Wir geben nachstehend die Resultate der quantitativen Analyse einiger Steinbeile aus dem Pfahlbau Maurach am Bodensee (Ueberlinger See), welche uns durch die Güte des Hrn. Ludwig Leiner zu Constanz zur Verfügung gestellt wurden. Dieselben waren trotz sehr abweichender äusserer Merkmale auf Grund des specifischen Gewichtes von dem Genannten als ächter Nephrit angesprochen worden, doch erschien es von Werth, durch die quantitative Analyse völlige

¹) Compt. rend. 84, 1087.