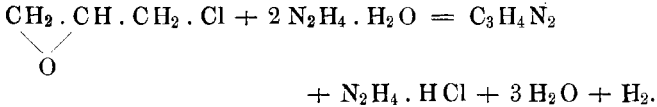


Aus diesen Beobachtungen ergibt sich Folgendes:

1. Die zweite Phase der Reaction zwischen Epichlorhydrin und Hydrazin, d. h. die Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, vollzieht sich, allerdings in beschränktem Maasse, und führt zum Pyrazol, gemäss folgender, bei den monosubstituirten Hydrazinen allgemein gültigen Gleichung:



Der Wasserstoff tritt nicht im freien Zustande auf, sondern verwandelt eine entsprechende Menge Hydrazinchlorhydrat in Salmiak.

2. Das so erhaltene Pyrazol ist identisch mit dem Kern der Acetylendicarbon diazoessigsäure von Buchner.

Messina, Universitätslaboratorium, im April 1890.

#### 170. Robert Otto: Aethoxyakrylsäure aus $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

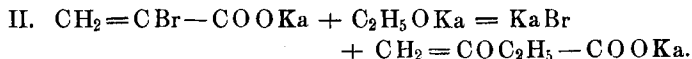
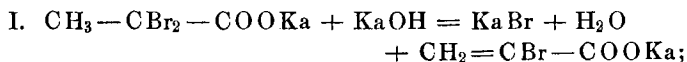
In seiner im Jahre 1889 erschienenen Inaugural-Dissertation, welche den Titel führt: »Studien über gebromte Propionsäuren und die daraus durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstehenden Reactionenproducte«<sup>1)</sup>, hat Wilhelm Merz das Verhalten der zuerst von Friedel und Machuca<sup>2)</sup> dargestellten, von Philippi und Tollens<sup>3)</sup> näher untersuchten  $\alpha$ -Dibrompropionsäure (Schmelzpunkt 60—61° C.) gegen alkoholisches Kali eingehend besprochen. Wenn man 1 Molekül der Säure mit einer Lösung von 4 Molekülen Aetzkali in 93 procentigem Weingeist während 6 Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung nach mechanischer Entfernung des entstandenen Bromkaliums und Verjagen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so entzieht ihr Aether ein Product, welches aus der ätherischen Lösung in Gestalt eines dicklichen Oeles zurückbleibt. Wird

<sup>1)</sup> München, Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, 72.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 315.

dieses wiederholt mit siedendem Petroleumäther behandelt, die entstandene Lösung verdunstet, so erhält man kleine, bei  $108^{\circ}$  schmelzende Krystalle einer bromfreien Säure. Diese Säure, welche leicht in Wasser, Aether, Alkohol, Petroleumäther, Benzol und allen anderen Lösungsmitteln löslich ist und aus der Lösung in Petroleumäther in schönen messbaren, triklinen Krystallen erhalten werden kann, entspricht der Formel  $C_5H_8O_3$  und stellt die Aethoxyakrylsäure dar:  $CH_2=CO C_2H_5-COOH$ . Die Bildung derselben verläuft in zwei Phasen. In der ersten entsteht aus der  $\alpha$ -Dibrompropionsäure unter Austritt von Bromwasserstoff  $\alpha$ -Bromakrylsäure, welche dann sofort durch ein zweites, nun wie Alkoholat wirkendes Molekül des Agens äthoxylirt wird, im Sinne der Gleichungen:



Die gleiche Aethoxysäure hat nun Hr. Georg Holst aus der von mir zuerst näher untersuchten, aus dem entsprechenden Substitute des Propionitrils durch Behandlung mit einem Gemische aus Schwefelsäure und Wasser entstehenden  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure vom Siedepunkt  $185-190^{\circ}$  <sup>1)</sup>, durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten <sup>2)</sup>.

14.3 g  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 22.4 g Kali (4 Mol.) in 60 g 95procentigen Alkohols 3 Stunden in geschlossener Röhre im Wasserbade erhitzt. Es schieden sich 14 g Chlorkalium ab, gegenüber 15 g, d. i. etwa die theoretische Menge.

Bei einem zweiten, unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche ergaben sich aus 30 g Säure und 50 g Aetzkali 30 g Chlorkalium, gegenüber 30.6 g, d. i. die bei Abspaltung von einem Atom Chlor aus der Dichlorpropionsäure nach der Theorie entstehende Menge des Salzes.

Die bei beiden Versuchen erhaltene, vom Chlorkalium abgegangene alkoholische Flüssigkeit wurde nun nach dem Vorgange von W. Merz verarbeitet und so schliesslich ein krystallisirtes Product in nicht bedeutender Menge erhalten, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1877.

<sup>2)</sup> Die nächste Veranlassung zu den betreffenden Versuchen ergab sich daraus, dass in ganz analoger Weise die  $\alpha$ -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure (aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mittelst molecularen Silbers, diese Berichte X, 1503 und XVIII, 825 und 853) in die schon früher von Friedrich (Ann. Chem. Pharm. 219, 322) erhaltene  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthoxycrotonsäure verwandelt wird. Näheres hierüber wird in Kurzem eine besondere Abhandlung im Journ. für prakt. Chem. bringen.

aus heissem Benzin glatt bei  $110^{\circ}$  schmelzende weisse Krystalle bildete, die die Zusammensetzung der Aethoxyakrylsäure zeigten.

0.2135 g der Säure gaben 0.4042 g Kohlensäure und 0.1357 g Wasser.

	Berechnet für $C_5H_8O_3$		Gefunden
C <sub>5</sub>	60	51.72	51.53 pCt.
H <sub>8</sub>	8	6.90	7.06 »
O <sub>3</sub>	48	41.38	— »
	116	100.00	

Zu dem die Frage behandelnden Theile der oben erwähnten Dissertation, welche Bromakrylsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf  $\alpha$ -Dibrompropionsäure wie auch auf das entsprechende  $\alpha$ - $\beta$ -Substitut entsteht, möge mir schliesslich noch die Bemerkung gestattet sein, dass ich diese Frage durch meine in Gemeinschaft mit H. Beckurts ausgeführten Arbeiten für die entsprechenden Chlorsubstitute bereits im Jahre 1885 völlig klar gestellt und auch in der bezüglichen Abhandlung <sup>1)</sup> im Lichte der ermittelten Thatsachen die in der Literatur verzeichneten Angaben über Monobromakrylsäuren kritisch besprochen habe. Aus dem Umstande, dass auf dieses Alles in jener Dissertation nicht Bezug genommen wird, darf ich wohl schliessen, dass dasselbe dem Verfasser derselben entgangen ist.

### 171. E. Dürkopf und H. Göttisch: Ueber Pyridinderivate aus Propionaldehyd und Propionaldehydammoniak.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem wir unsere Untersuchung über Pyridinderivate aus Propionaldehydammoniak und Propionaldehyd zu Ende geführt haben, erlauben wir uns, der Gesellschaft im Anschluss an die in Heft 5 pag. 685 veröffentlichte Abhandlung folgende Mittheilungen zu machen:

Das sog. Waage'sche Parvolin musste auf Grund seines Oxydationsproductes, Carbodinitotinsäure, als ein Dimethyläthylpyridin aufgefasst werden, dessen Alkylgruppen in  $\alpha, \beta, \beta'$ -Stellung stehen. Da sich das gegenseitige Stellungsverhältniss der Alkylgruppen nur aus dem der Methylgruppen zu einander bestimmen lässt, so blieb uns

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 239. Zur Kenntniss der Monohalogensubstitute der Akrylsäure.