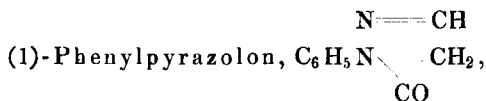




und



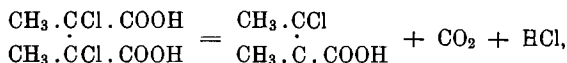
beizubehalten und meine Mittheilungen stimmen also durchaus mit den Angaben anderer Forscher überein, wodurch die Einwürfe von F. Stolz¹⁾, der meine Versuche selbst nicht wiederholte, als widerlegt und hinfällig zu betrachten sind.

180. Robert Otto: Beitrag zur Frage nach den Bildungsbedingungen der beiden stereoisomeren α -Methyl- β -chlorcrotonsäuren aus der α -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

[(Eingegangen am 19. März.)]

In einer Abhandlung, die ich gemeinschaftlich mit G. Holst in dem Journal für praktische Chemie unter dem Titel »Zur Kenntniss des α -Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure« vor einigen Jahren veröffentlichte²⁾, habe ich u. A. gezeigt, dass die α -Dichlor-*s*-dimethylbernsteinsäure, wenn man ihre wässrige Lösung oder die ihres Natriumsalzes erhitzt, nach Gleichung:



unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure in α -Methyl- β -chlorcrotonsäure übergeht³⁾. Es wurde ferner angegeben, dass aus der freien Säure nur eine einzige, bei 73° schmelzende Säure entstehe, und der Nachweis dafür erbracht, dass diese identisch ist mit der bei 69.5° schmelzenden Chlortiglinsäure, die von Demarcay⁴⁾ und dann von Rücker⁵⁾ beim Behandeln von Methylacetessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, mit Phosphorchlorid und Zerlegung des gebildeten Chlorids durch Wasser erhalten wurde, wogegen aus dem Natriumsalze der Dichlordimethylbernsteinsäure, ausser jener bei 73° schmelzenden Chlortiglinsäure, eine in Wasser weit schwieriger lösliche und bei niedrigerer Temperatur, etwa bei 55° schmelzende, stereoisomere

¹⁾ Diese Berichte 27, 407.

²⁾ 1890. Bd. 41, S. 460—483. I. A. Diese Berichte 23, 454c.

³⁾ Ein Theil der Dichlordimethylbernsteinsäure bildet Methyläthylketon.

⁴⁾ Diese Berichte 10, 1177. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 201, 54.

Verbindung sich ergab, deren Trennung von der anderen Säure nicht völlig gelang.

Bei Gelegenheit der Darstellung grösserer Mengen der in Rede stehenden Säuren für die Collectivausstellung der deutschen chemischen Gesellschaft in Chicago habe ich nun, entgegen der früheren Annahme, die Beobachtung gemacht, dass auch aus der freien Dichlordimethylbernsteinsäure, durch Erhitzen mit Wasser in einem geschlossenen Rohre einige Stunden auf 120 bis 130°, sich ausser der bei 74° schmelzenden, leichter löslichen Chlortiglinsäure wesentliche Mengen der schwerer löslichen, stereoisomeren Verbindung von niedrigerem Schmelzpunkte bilden können. Da ich nicht wohl annehmen kann, dass diese so leicht krystallisirende Verbindung bei den früheren Versuchen übersehen wurde, so bleibt nur die Annahme, dass unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen das eine Mal die Säure entsteht, das andere Mal nicht. Ich beabsichtige nicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen, hielt es aber gerade deshalb für angezeigt, die beregte Wahrnehmung zur etwaigen Benutzung für spätere Forschungen hier kurz zu veröffentlichen.
