

wird insbesondere noch dadurch wünschenswerth, dass Oenanthol und die neue Säure sich als glatte Spaltungsprodukte der für dieselbe angenommenen Formel darbieten:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass in dem mitgetheilten, wie in manchen anderen Fällen für die Ausführung im Grossen die Ersparnisse an Feuerungsmaterial und Arbeitszeit keineswegs gleichgültig sein kann. Ausserdem gelingt die Trennung verschieden siedender Flüssigkeiten häufig mit weit grösserer Schärfe im luftverdünnten Raume, als unter gewöhnlichem Druck.

Basel, Universitäts-Laboratorium, November 1877.

517. W. v. Miller: Zur Geschichte der Methylcrotonsäure. (Eingegangen am 27. November.)

Die Notiz von Rücker im letzten Hefte dieser Berichte veranlasst mich zu nachstehender Mittheilung.

Neubauer hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. 106, 62.) bei Oxydation der Valeriansäure mit übermangansaurem Kali eine krystallisirte Säure erhalten, welche er nach einigen Eigenschaften und nach dem Silbergehalt des Silbersalzes für Angelicasäure hielt. Da nun Valeriansäure aus Amylalkohol ausser Dimethylpropionsäure gewöhnlich auch Aethylmethylelessigsäure enthält und die Säure von der Zusammensetzung der Angelicasäure nur aus einer der beiden Valeriansäuren entstanden sein konnte, so war es von Interesse, die Säure Neubauers einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Bei Wiederholung des Versuchs von Neubauer bekam ich neben anderen Oxydationsprodukten der Valeriansäure eine schön krystallisirte Säure, deren Analyse gut auf die Zusammensetzung einer Angelicasäure stimmte und die nach den bisherigen Versuchen Methylcrotonsäure zu sein scheint. Sie schmilzt aber nicht bei 62.5° , sondern bei 69.5° , also merkwürdigerweise bei derselben Temperatur, bei welcher die Chlormethylcrotonsäure von Rücker schmilzt. Sie konnte von verschiedenen Darstellungen nie von einem anderen Schmelzpunkt erhalten werden.

Es scheint demnach die von Frankland und Duppa und späteren Untersuchern dargestellte Methylcrotonsäure nicht ganz reines Produkt gewesen zu sein.

Ich bin eben damit beschäftigt, Methylcrotonsäure nach der Methode von Frankland und Duppa darzustellen, um sie mit der aus Valerian-

säure erhaltenen zu vergleichen, ganz besonders zu sehen, ob sie nicht nach vollständiger Reinigung auch den Schmelzpunkt 69.5° besitzt.

München, Erlenmeyers Laboratorium.

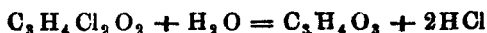
518. H. Beckurts und R. Otto: Weitere Beiträge zur Kenntniss der α -Dichlorpropionsäure.

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

(Verlesen in der Sitzung von Herrn Tiemann.)

I. Verhalten der α -Dichlorpropionsäure gegen Wasser.

Während die Salze der α -Dichlorpropionsäure sich mehr oder weniger leicht in Chlormetalle und α -Monochloracrylsäure¹⁾ zerlegen, lässt sich die wässrige Lösung der Dichlorpropionsäure unter gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden kochen. Das nach achttägigem Erhitzen aus einer solchen Lösung dargestellte Silbersalz enthielt 43.8 pCt. Ag. Dichlorpropionsaures Silber verlangt 43.2 pCt. Ag. Wird aber ein Gemisch gleicher Theile Dichlorpropionsäure und Wasser im geschlossenen Rohre auf 120 — 150° erhitzt, so wird die Säure, wie bei Einwirkung von 1 Mol. Ag_2O oder Ag_2CO_3 ²⁾ nach Gleichung:



glatt in Pyrotraubensäure umgewandelt, welche durch die Analyse ihres wohl charakterisirten Silbersalzes constatirt wurde. Aus der so resultirenden concentrirten braunen Lösung von Pyrotraubensäure lässt sich durch fraktionirte Destillation nur der geringste Theil der Säure isoliren, da der grössere Theil derselben dabei in von uns nicht näher untersuchte syrupförmige Produkte verwandelt wird, welche höchst wahrscheinlich mit den von Böttinger³⁾ beobachteten und beschriebenen Condensationsprodukten der Pyrotraubensäure identisch sind. Ebenso entstehen derartige Produkte in vorwiegender Menge, wenn man die Dichlorpropionsäure mit Wasser auf 180 — 200° erhitzt. Auch der Aethyläther der Dichlorpropionsäure wird bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 150° in Pyrotraubensäure übergeführt. Ausserdem bildet sich bei der Reaction eine geringe Menge einer specifisch leichteren ätherisch riechenden Flüssigkeit, die wir nicht näher untersucht haben.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1876; X, 1948.

²⁾ Diese Berichte X, 265.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 188, S. 293.