

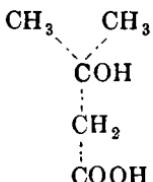
Wasser.<sup>1)</sup> Auffallenderweise entzieht in vielen Fällen Kalk der Chlor-calciumlösung Bestandtheile (vermuthlich zur Bildung von Oxychlorid) wodurch die negativen Coëfficienten sich erklären lassen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 18. Juli 1879.

**385. W. von Miller: Ueber Hydroxyisobutylameisensäure.**

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Mittheilung (diese Berichte XI, 2216) habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die Dimethylacrylsäure aus einer  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäure von der Formel



entstehe. Eine Säure von dieser Constitution hatten aber A. und M. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 185, 162) durch Oxydation des synthetisch dargestellten Allyldimethylcarbinols gewonnen. Da nun mittlerweile A. Semljanitzin und A. Saytzeff (Ann. Chem. Pharm. 197, 73) aus dieser künstlichen Oxyvaleriansäure meine Dimethylacrylsäure erhalten haben, indem sie auf den Aethylester der ersteren Phosphor-trichlorid einwirken liessen und den entstandenen Dimethylacrylsäureester verseiften, so handelte es sich nur noch darum, die Identität meiner Hydroxysäure mit der von M. und A. Saytzeff beschriebenen nachzuweisen.

Ich oxydirte synthetisch dargestellte Isobutylameisensäure wie früher und isolirte und reinigte die entstandene Hydroxysäure mit der grössten Sorgfalt. Sie stellte wie die Saytzeff'sche Säure einen Syrup dar, der in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Von den verschiedenen Salzen, welche M. und A. Saytzeff dargestellt hatten, eignete sich vorzugsweise das Kupfersalz zum Vergleiche.

Das Kupfersalz meiner Säure schied sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in schönen, grossen Krystallen ab, die nach der Untersuchung des Hrn. Prof. Haushofer dem rhombischen System angehörten. Sie verloren bei 100° 2 Mol. Krystallwasser und ihr Kupfergehalt entsprach einem hydroxyvaleriansauren Kupfer.

	Gefunden	Berechnet
Wasser	10.58 10.96 10.85 pCt.	10.81 pCt.

<sup>1)</sup> Weldon betont überhaupt die Löslichkeit des Kalkes in Chlorcalcium-lösung.

	Gefunden	Berechnet
Kupfer des bei 100° getr. Salz.	21.10 pCt.	21.21 pCt.
Kupfer des wasserhalt. S. . .	18.37	18.92 -

Ich hatte das Kupfersalz in etwa 10 Fractionen krystallisiren lassen und sämmtliche Fractionen zeigten in der Krystallform vollständige Identität. Die aus diesem Kupfersalze frei gemachte Säure liess sich mit Leichtigkeit in Dimethylacrylsäure überführen.

Das Kupfersalz, welches A. und M. Saytzeff aus ihrer Oxyvaleriansäure erhielten, gehörte dagegen dem hexagonalen System an und war krystallwasserfrei. Es war nun zunächst zu untersuchen, ob diese Verschiedenheit nicht daher röhre, dass wir das Kupfersalz unter verschiedenen Temperaturverhältnissen hatten krystallisiren lassen. Es zeigte sich in der That, dass man beim Abdampfen einer Lösung des krystallwasserhaltigen, rhombischen Salzes auf dem Wasserbade die hexagonalen, wasserfreien Krystalle erhielt und dass diese in die rhombischen, 2 Mol. Wasser enthaltenden umgewandelt werden konnten, wenn man eine Lösung derselben bei 12 — 15° im Exsiccator abdampfte.

Die Hydroxysäure, welche demnach bei der Oxydation der Isobutylameisensäure mit übermangansaurem Kali entsteht und der Bildung der Dimethylacrylsäure vorausgeht, ist die  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäure, und es kann nur diese sein, da es mir trotz sorgfältigster Nachforschung nicht gelang, noch eine zweite Hydroxysäure nachzuweisen.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass Duvillier (Compt. rend. T. LXXXVIII, p. 913) ebenfalls Dimethylacrylsäure erhalten hat, als er das Produkt der Einwirkung von Brom auf Isobutylameisensäure in den Aethylester überführte und diesen mit Natriumäthylat behandelte. Neben dem Dimethylacrylsäureäthylester bekam er auch Aethoxyisobutylameisensäureäthylester.

Die Annahme Duvillier's, dass die Dimethylacrylsäure aus  $\alpha$ -Bromisobutylameisensäureäthylester entstanden sei, steht im Widerspruch mit den Untersuchungen von Schmidt und Sachtleben (Ann. Chem. Pharm. 193, 110), die in keiner Weise von der  $\alpha$ -Bromisobutylameisensäure aus zur Dimethylacrylsäure gelangen konnten. Ich glaube, man wird nicht weit fehl gehen, wenn man annimmt, dass Duvillier ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromverbindungen hatte, aus welch ersterer die Aethoxyverbindung entstand, während letztere den Dimethylacrylsäureäthylester lieferte.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.