

# 88. Otto Röhm: Ueber die Darstellung von Acrylsäuremethylester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. Februar 1901.)

Nachdem ich auf Veranlassung des Hrn. Professor v. Pechmann grössere Quantitäten Acrylsäuremethylester dargestellt habe, glaube ich die dabei gemachten Erfahrungen mittheilen zu dürfen, da meine Ausbeuten die bisherigen Angaben Anderer übertreffen. Ich schicke voraus, dass entgegen den Ausführungen von Vorländer und Knötzsch<sup>1)</sup> bei Verarbeitung reiner Materialien und entsprechender Reinigung der Zwischenproducte die Reactionen glatter verlaufen und in demselben Verhältniss die Ausbeuten wachsen.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich »Allylkohol I« von Kahlbaum, welcher nach der ausgezeichneten Vorschrift von Biilmann<sup>2)</sup> in Dibrompropylalkohol übergeführt wurde. 500 g Allylkohol lieferten dabei 1500 g Dibromid, d. i. 80 pCt. der Theorie, gegen 70 pCt., die Biilmann erhielt. Das Dibromid wurde wiederum nach Biilmann<sup>3)</sup> oxydirt, wobei 1300 g mit concentrirter kalter Salpetersäure gewaschene und auf dem Wasserbad getrocknete Dibrompropionsäure resultirten, eine Ausbeute, welche die von Biilmann fast erreicht. Die Säure wurde nach Caspary und Tollens<sup>4)</sup> esterificirt und gab 1260 g rectificirten Dibrompropionsäuremethylester.

Von wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute ist nun die Art und Weise, nach welcher mittels Zink das Brom eliminirt wird. Ich verfuhr folgendermassen:

200 g in Stückchen geschnittenes Zinkblech wurden in einem Zweiliterkolben mit 200 g Methylalkohol übergossen und durch einen Tropftrichter unter gleichzeitiger Anwendung eines schräg aufsteigenden Kühlers allmählich 550 g Dibrompropionsäureester zufließen gelassen. Zu Beginn darf nur wenig Ester zugegeben werden, worauf nach kurzer Zeit der Alkohol in's Kochen geräth; dann kann man in fortlaufendem dünnem Strahl den Ester einfließen lassen, wobei der Verlauf der Reaction durch schwächeres oder stärkeres Zufließenlassen von Ester leicht zu reguliren ist. Nachdem die ganze Menge des Esters zugegeben ist, hört das Gemisch bald auf zu sieden. Nach dem Erkalten wird vom ungelösten Zink abgessen, die Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Gewichts 15-procentiger Kochsalzlösung versetzt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **294**, 317 [1897].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. **61**, 216 [1900].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chemie. **61**, 220 [1900].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **167**, 247 [1872].

und so lange über freiem Feuer abdestillirt, bis eine Probe des Uebergangenen sich mit concentrirter Kochsalzlösung klar mischt. Die weitere Isolirung des Esters geschah genau nach Caspary und Tollens.

Die Ausbeute an Acrylsäuremethylester betrug 150 g. d. i. 77 pCt. der Theorie. Vorländer und Knötzsch erhielten aus 700 g Dibrompropionsäureäthylester 140 g Acrylsäureäthylester. d. i. 53 pCt. der Theorie.

Aus 500 g Allylalkohol gewann ich so bei Anwendung reiner Materialien 340 g Acrylsäuremethylester, d. i. 46 pCt. der Theorie, während Vorländer und Knötzsch nur 22 pCt. der Theorie an Aethylester erhielten.

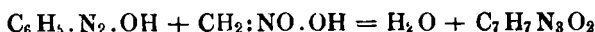
### 89. Eug. Bamberger und Otto Schmidt: Ueber das Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds.

[XVI. Mittheilung

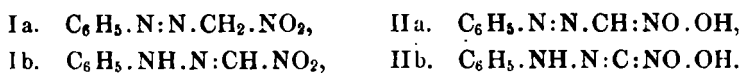
von Eug. Bamberger über: »gemischte Azokörper«.]

(Eingegangen am 23. Februar 1901.)

Für das bei der Einwirkung von Isonitromethan auf Diazobenzol im Sinne der Gleichung



erzeugte<sup>1)</sup> Nitroformaldehydrazon stehen von vornherein die folgenden Symbole zur Wahl:



Von diesen sind IIa und IIb ausgeschlossen, denn Nitroformaldehydrazon ist, wie sein Verhalten gegen Pflanzenfarbstoffe und gegen den elektrischen Strom beweist, keine Säure, sondern eine neutrale Substanz; es ist ebenso wenig ein Elektrolyt wie seine Homologen<sup>2)</sup> von der Formel  $\text{Alk}\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ .

Zwischen den noch übrig bleibenden Symbolen Ia und Ib auf chemischem Wege eine sichere Entscheidung zu treffen, dürfte zur Zeit kaum möglich sein. Wenn wir im Folgenden Ib bevorzugen, geschieht es nicht etwa, weil wir das Hydrazonsymbol für bewiesen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 155 [1894] und 33, 2052 und 2060 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2627 [1898].