

66. H. B. Hill und W. S. Hendrixson: Zur Constitution der Methylbrenzschleimsäure.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der Eine ¹⁾ von uns ein Methylfurfurol, sowie auch die entsprechende Methylbrenzschleimsäure beschrieben. Später haben Maquenne ²⁾ und Bieler und Tollens ³⁾ in dem Fucosol von Stenhouse neben Furfurol dasselbe Methylfurfurol aufgefunden. Da derselbe Körper auch durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf den Isodulcit erhalten werden konnte, so hat Maquenne ⁴⁾ ihn als das δ -Methylfurfurol aufgefasst. Das Verhalten der Methylbrenzschleimsäure gegen wässriges Brom hat uns zu demselben Schluss geführt. Bekanntlich wird die Brenzschleimsäure in wässriger Lösung durch 2 Mol. Brom in den Fumarsäurealdehyd übergeführt. Aus der Methylbrenzschleimsäure dürfte man also die Bildung einer Aldehydsäure oder aber einer Ketonsäure erwarten, und im letzteren Falle müsste dieselbe wohl eine die Methylgruppe in der δ -Stellung enthaltende Brenzschleimsäure vorstellen. In der That haben wir auf diese Weise eine Ketonsäure von der Formel $C_5H_6O_3$ in befriedigender Ausbeute erhalten, welche auch in ihren Eigenschaften der von L. Wolff ⁵⁾ kurz beschriebenen Acetacrylsäure so nahe steht, dass wir an der Identität der beiden Säuren kaum zweifeln können. Da die Feststellung der Structur dieser Ketonsäure resp. die genauere Vergleichung derselben mit der Acetacrylsäure von Wolff einige Zeit in Anspruch nehmen wird, möchten wir vorläufig die bis jetzt gewonnenen Resultate veröffentlichen.

Von wässrigem Brom wird die Methylbrenzschleimsäure leicht unter Kohlensäureentwicklung angegriffen. Nach Zusatz von 2 Mol. Brom schüttelten wir die farblose wässrige Lösung mit Aether aus und krystallisirten das beim Abdestilliren des Aethers gewonnene Reactionsproduct zuerst aus siedendem Benzol und schliesslich aus heissem Wasser um. Auf diese Weise erhielten wir eine in breiten, flachen Nadeln krystallisirende, bromfreie Säure, welche constant bei 122 bis 123° schmolz. Sie löste sich leicht in Alkohol oder Aether, ziemlich leicht auch in siedendem Chloroform auf, in siedendem Benzol dagegen war sie schwerer löslich und in kaltem Benzol, Schwefelkohlen-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 607.

²⁾ Compt. rend. 109, 571.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3062.

⁴⁾ Compt. rend. 109, 603.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 426.

stoff oder Lignoïn fast unlöslich. Sie löste sich in etwa 15 Theilen kalten Wassers auf; von heissem Wasser wurde sie reichlich aufgenommen.

Eine Verbrennung ergab:

	Ber. für $C_5H_6O_3$	Gefunden
C	52.64	52.47 pCt.
H	5.26	5.35 »

Mit Brom bildet diese Säure ein in stark glänzenden Prismen krystallisirendes, bei $107-108^\circ$ schmelzendes Additionsproduct; welches wir noch nicht analysirt haben. Nach Wolff schmilzt die Acetacrylsäure bei $125-125.5^\circ$ und die aus derselben gebildete $\alpha\beta$ -Dibromlävulinsäure bei $107-108^\circ$.

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Säure fällt das Silbersalz in feinen, concentrisch gruppirtten Nadeln nieder, welche sich auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bedeutend vermehren. Das Salz lässt sich ohne alle Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren:

Die Analyse ergab:

	Ber. für $AgC_5H_5O_3$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	48.89	48.81	48.78 pCt.

Auch mit Phenylhydrazin verbindet sich unsere Säure mit Leichtigkeit unter Bildung eines Hydrazons, welches mit der von Bender¹⁾ und Decker²⁾ beschriebenen, bei 157° schmelzenden Phenylhydrazonacetacrylsäure in seinen Eigenschaften genau übereinstimmt. Es bildet kleine, gelbe Prismen, welche bei $156-157^\circ$ schmelzen und sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure auflösen.

	Ber. für $C_{11}H_{19}N_2O_2$	Gefunden
C	64.71	64.52 pCt.
H	5.88	5.90 »
N	13.73	13.64 »

Harvard College. Cambridge, U. St. A., den 3. Februar 1890.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2494.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2937.