

296. H. B. Hill und H. E. Sawyer: Dehydroschleimsäure aus δ -Methylbrenzschleimsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Obwohl die δ -Stellung der Methylgruppe der Methylbrenzschleimsäure und somit auch ihre nähere Beziehung zur Dehydroschleimsäure schon hinlänglich festgestellt worden ist, so schien es uns doch wünschenswerth, die directe Umwandlung jener Säure in diese zu bewirken. Da die Methylbrenzschleimsäure, sowie auch die von W. L. Jennings¹⁾ und dem Einen von uns dargestellten ω -Oxymethylbrenzschleimsäure durch die üblichen Oxydationsmittel unter Sprengung des Furfuranringes angegriffen wurde, so stellten wir zunächst die entsprechende Aldehydsäure dar, welche sich jedenfalls auf glatte Weise oxydiren lassen musste. Die zur Bildung dieser Aldehydsäure erforderliche ω -Dibrommethylbrenzschleimsäure versuchten wir durch Einwirkung von Brom auf die ω -Brommethylbrenzschleimsäure bei höherer Temperatur darzustellen und erhielten, wenn auch nur in kleiner Menge, eine in dünnen Täfelchen krystallisirende, bei 153° schmelzende Säure, die annähernd den richtigen Bromgehalt zeigte.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Br_3O_3$.

Procente: Br 56.33.

Gef. » » 55.20.

Beim Kochen dieser Säure mit Wasser erhielten wir zwar einen das Verhalten einer Aldehydsäure zeigenden Körper, die Ausbeute an der gebromten Säure war jedoch so gering, dass wir nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode suchen mussten. Wird das Methylbrenzschleimsäurechlorid mit etwas mehr als 2 Molekülen Brom bei 140—150° in hellem Sonnenlicht behandelt, so wird das Brom rasch unter Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen und nach beendeter Einwirkung erstarrt das dunkelgefärbte Reactionsproduct zum grössten Theil. Die gut abgepresste aus siedendem Ligoïn umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_5H_3Br_3O_2$ stimmten. Das Chlor der ursprünglichen Verbindung ist also durch die Einwirkung des freiwerdenden Bromwasserstoffs durch Brom ersetzt worden.

Analyse: Ber. für $C_5H_3Br_3O_2$.

Procente: C 20.75, H 0.86, Br 69.16.

Gef. » » 21.05, » 1.13, » 68.82, 69.14.

Das ω -Dibrommethylbrenzschleimsäurebromid bildet kleine, flache Prismen, die bei 102° schmelzen. In Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder heissem Ligoïn ist es leicht löslich, schwerer in

¹⁾ Proc. Am. Acad. 27, 209; diese Berichte 26, Ref. 787.

kaltem Ligroin. Von heissem Wasser wird es leicht angegriffen und in die δ -Aldehydobrenzschleimsäure übergeführt. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Thierkohle entfärbt und die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Substanz aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die in schönen langen Nadeln krystallisirende Säure enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie langsam an der Luft, rascher über Schwefelsäure verliert.

Analyse: Ber. für $C_6H_4O_4 \cdot H_2O$.

Procente: H_2O 11.39.

Gef. » » 11.00.

Ber. für $C_6H_4O_4$.

Procente: C 51.43, H 2.85.

Gef. » » 51.63, 51.23, » 2.97, 2.97.

Die wasserfreie Säure bildet farblose Blättchen, die bei 205° unter Verkohlen schmelzen. Wird sie vorsichtig erwärmt, so sublimirt sie wenigstens zum Theil unverändert, bei raschem Erhitzen dagegen wird sie unter Furfurolbildung zersetzt (Anilinacetatpapier). In Alkohol, Aether oder Wasser ist sie leicht löslich, ziemlich schwer in Chloroform. Wir haben bis jetzt keine gut krystallisirenden Salze erhalten können. In alkalischer Lösung wird sie schon an der Luft langsam oxydirt und beim Erwärmen mit Silberoxyd wird sie ziemlich glatt in die Dehydroschleimsäure übergeführt. Die beim Ansäuern der eingeeengten Lösung niederfallende Säure war in Wasser schwer, noch schwerer in Alkohol oder Aether löslich, und beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit Eisenchlorid schied sich die für die Dehydroschleimsäure charakteristische durchsichtige Gallerte aus. Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirte die Säure unzersetzt, bei raschem Erhitzen dagegen lieferte sie ein bei 128° schmelzendes Sublimat.

Analyse: Ber. für $C_6H_4O_5$.

Procente: C 46.15, H 2.56.

Gef. » » 45.80, » 2.81.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von Heinzelmann¹⁾ und Seelig²⁾ fanden wir in dem gut krystallisirenden, bei langsamer Abkühlung der gesättigten Lösung gewonnenen Barytsalz $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_2O_5Ba \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: Ba 40.79, H_2O 13.39.

Gef. » » 40.68, » 13.37.

Ber. für $BaC_6H_2O_5$.

Procente: Ba 47.08.

Gef. » » 46.98.

Harvard University, Cambridge, Mass. U. S. A.

¹⁾ Ann d. Chem. 193, 188. ²⁾ Diese Berichte 12, 1084.