

Carbonylgruppen unzugänglich erwiesen hatten ¹⁾, auf die angegebene Weise Oxime darzustellen wären. Nach Versuchen, die Hr. Dr. F. Quincke im hiesigen Laboratorium angestellt hat, ist dies jedoch nicht der Fall. Untersucht wurden das Diphenylketonoxyd, sein Dihydroxylderivat, das Euxanthon und die Chelidonsäure — für die freundliche Ueberlassung eines Präparates dieser Substanz sind wir Hrn. Prof. Lieben zu bestem Danke verpflichtet —, bezw. Xanthochelidonsäure, in welche überschüssiges Alkali die Chelidonsäure sofort verwandelt. Keiner der drei Körper lieferte, selbst bei andauernder Digestion auf dem Wasserbade mit Hydroxylamin und Natron, eine stickstoffhaltige Verbindung.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

126. H. B. Hill: Ueber ein Methylfurfurol und die entsprechende Methylbrenzschleimsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa zwölf Jahren ²⁾ habe ich auf die Bildung einer verhältnissmässig grossen Menge Furfurols bei der trockenen Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur aufmerksam gemacht. Die Reindarstellung der einzelnen gleichzeitig gebildeten höher siedenden Körper schien damals eine so zeitraubende Arbeit, dass die weitere Untersuchung derselben einstweilen bei Seite gelegt wurde. Durch andere Arbeiten verhindert, habe ich das Studium dieser hoch siedenden Producte erst in neuerer Zeit wieder aufnehmen können.

Aus gewöhnlichen Siedekolben kann man das Oel beliebig oft destilliren, ohne irgend welche auch nur entfernt constant siedende Fractionen zu erhalten, unter Anwendung eines Hempel'schen Perlenrohres kommt man jedoch ohne alle Schwierigkeit zum Ziele. Nach wiederholtem Fractioniren erhält man in den unterhalb 205° siedenden Antheilen ausser einer bei 160—165° siedenden, das Furfurol enthaltenden Fraction nur eine bedeutende bei 180—185° siedende und eine kleinere bei 185—190° siedende Fraction, während die zwischen 165 und 180°, sowie die zwischen 190 und 205° siedenden Fractionen beim Umdestilliren immer kleiner werden.

¹⁾ Spiegler, diese Berichte XVII, 807.

V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061.

²⁾ Diese Berichte X, 936.

Nach fortgesetztem Fractioniren wurde endlich eine bei 184 bis 186° (uncorr.) siedende Fraction gewonnen, welche den grössten Theil des zwischen 180 und 190° siedenden Oeles ausmachte. Das auf diese Weise erhaltene Oel gab mit fuchsinschweflicher Säure eine ausgezeichnete Aldehydreaction, reducirte Silberoxyd leicht beim Erwärmen und gab mit Natriumbisulfit eine schöne krystallinische Verbindung. Der aus der Bisulfitverbindung wieder abgeschiedene Aldehyd siedete constant bei 186.5—187° (Faden ganz im Dampf) unter einem Druck von 756 mm. Da die Eigenschaften dieses Aldehyds kaum einen Zweifel liessen, dass ein Methylfurfurol vorlag, wurde er sogleich in die entsprechende Säure übergeführt. Die Säure war der Brenzschleimsäure sehr ähnlich, schmolz jedoch bei 108 bis 109° und löste sich etwas leichter als jene in Wasser, Benzol oder Chloroform auf. Die Analyse der freien Säure sowie ihres Silbersalzes zeigte, dass in der That eine Methylbrenzschleimsäure vorlag.

	Berechnet für $C_6H_5O_3$	Gefunden
C	57.14	57.01 pCt.
H	4.76	4.84 >

Das Silbersalz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, wird erst beim längeren Kochen zersetzt und krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in feinen Nadeln aus.

	Berechnet für $AgC_6H_5O_3$	Gefunden
Ag	46.34	46.29 46.30 pCt.

Nach einigen Versuchen, die mit kleinen Mengen Substanz angestellt werden mussten, scheint die Methylbrenzschleimsäure mit wässrigem Brom keine gut krystallisirende der Mucobromsäure entsprechende Säure zu liefern, wohl aber mit trockenem Brom krystallinische Substitutionsproducte zu bilden.

Das Methylfurfurol löst sich in etwa 30 Theilen kaltem Wasser auf. Seine wässrige Lösung giebt mit Ammoniak eine schön krystallisirende bei 86—87° schmelzende Verbindung.

	Berechnet für $(C_6H_5O)_3N_2$	Gefunden
N	9.03	8.96 pCt.

Mit Phenylhydrazin bildet das Methylfurfurol ein flüssiges Hydrazon. Mit Resorcin und Salzsäure liefert es ein orangerotheres, mit Pyrogallol ein carmoisinrothes Condensationsproduct. Anilinacetatpapier wird von seiner wässrigen Lösung zuerst nur gelblich gefärbt. Später tritt eine tief orangerothe Färbung ein.

Ueber die Structur dieses Methylfurfurols bzw. der Methylbrenzschleimsäure müssen spätere Versuche entscheiden.

Cambridge, Mass., U. S. A. 19. Februar 1889.