

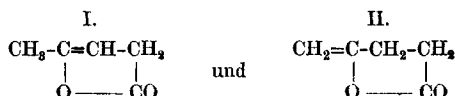
Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Straßburg.

Ueber Hydroxylävlinsäure und Acetacrylsäure;

von *Ludwig Wolff*.

(Eingelaufen den 16. März 1891.)

Vor mehreren Jahren beschrieb ich zwei isomere Verbindungen, α - und β -Angelicalacton *), die sich bei der Destillation von Lävulinsäure bilden und soweit untersucht wurden, dafs für sie die Formeln



in Betracht gezogen werden konnten. Eine Entscheidung liefs sich damals nicht treffen.

Das Angelicalacton verbindet sich glatt mit 2 Atomen Brom, und das so entstehende Dibromür geht mit kaltem Wasser in Monobromlävulinsäure (Schmelzpunkt 59^0) über, deren Constitution einen Rückschlufs auf diejenige des Lactons gestattet. Befindet sich nämlich das Bromatom der Säure an dem β -Kohlenstoffatom



so ergiebt sich bei Zugrundelegung obiger Betrachtungen für das Lacton das Schema I, während die Formel



*) Diese Annalen **229**, 249. Es erscheint mir zweckmässig, diese Unterscheidungsweise, welche bezüglich der Constitution der beiden Verbindungen leicht Irrthümer hervorrufen kann, aufzugeben und für die α -Verbindung den Namen γ -Angelicalacton oder kurzweg Angelicalacton, für die β -Verbindung die Bezeichnung Iso(i)-Angelicalacton einzuführen.

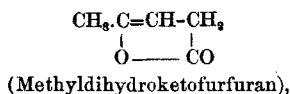
zu Schema II führt, wie ich dieß früher *) auseinander-
gesetzt habe.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich das Verhalten
der Bromlävulinsäure gegen Anilin, Ammoniak und kohlen-
saures Natrium studirt und auch schon einige Mittheilungen
über die dabei gewonnenen Resultate gemacht **), aus denen
sich die Constitution



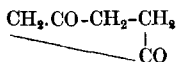
mit aller Sicherheit ableiten läßt.

Man erhält dann für das Angelicalacton den Ausdruck

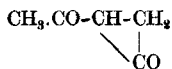


welcher allen bis jetzt bekannten Thatsachen vollauf Rechnung
trägt und mit höchster Wahrscheinlichkeit als richtig be-
zeichnet werden kann.

Freilich ist die Abspaltung von Wasser aus der Lävulin-
säure theoretisch auch noch auf andere Weise möglich, man
könnte das Anhydrid entweder als Abkömmling des Penta-
methylens



oder des Trimethylens



auffassen, allein der ersteren, von Knorr ***) angedeuteten
Vermuthung steht die glatt verlaufende Bildung von β -Brom-

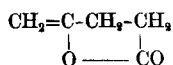
*) a. a. O. 281.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 425; **21**, 123, 3360.

***) Daselbst **22**, 166.

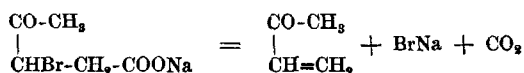
lävlinsäure aus dem Dibromür entgegen, während die letztere Annahme nicht nur der Wahrscheinlichkeit, sondern auch jedes stichhaltigen experimentellen Materials entbehrt.

Weniger sicher geht man, wenn man dem bis jetzt noch wenig untersuchten *i*-Angelicalacton das Schema II

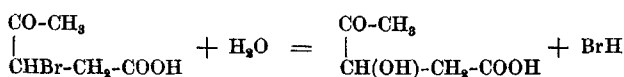


beilegt, das gemäß der früheren Ableitung für die Verbindung übrig bleibt. Mit Hülfe dieser Formel kommt zwar die Isomerie der beiden Körper klar zum Ausdruck, auch werden die Bildungsweise und das Verhalten des Lactons gegen Wasser gut erklärt, indessen sind auch einige Thatsachen vorhanden, welche zur Ueberlegung drängen, ob die Verbindungen nicht geometrisch isomer sind, also die gleiche Structurformel besitzen. Wenn man bedenkt, daß das *i*-Lacton bei der Destillation sich in Angelicalacton umwandelt, daß umgekehrt letzteres durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff in die *i*-Verbindung übergeführt werden kann, daß ferner aus dem Bromadditionsproduct des *i*-Lactons mittelst kalten Wassers die β -Bromlävlinsäure, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, entsteht, so wird man die erwähnte Möglichkeit jedenfalls in Betracht ziehen müssen. Die Entscheidung dieser Frage bleibt weiteren Untersuchungen überlassen; ich selber stelle solche nicht in Aussicht.

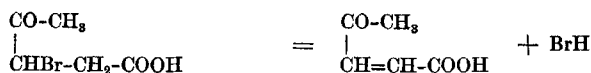
Die folgenden Versuche haben das Verhalten der Monobromlävlinsäure gegen Sodalösung zum Gegenstand und wurden durch den bereits erwähnten Wunsch veranlaßt, die Constitution der Säure mit aller Sicherheit festgestellt zu sehen. Meine anfänglich gehegte Hoffnung, dabei entsprechend der Gleichung



zu dem Acetyläthylen gelangen zu können, ist trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht in Erfüllung gegangen, es entstehen lediglich β -Hydroxylävlinsäure und Acetacrylsäure, wie es die Gleichungen



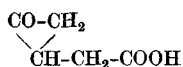
und



zum Ausdruck bringen.

Beide Säuren verdienen einiges Interesse, weil unsere Kenntniss über hydroxylierte und ungesättigte Ketonsäuren eine recht mangelhafte ist; ich habe mir deshalb eine ziemlich eingehende Untersuchung derselben angelegen sein lassen, deren Ergebniss die gegebene Constitution der Verbindungen rechtfertigt.

Bezüglich der Constitution der Acetacrylsäure möchte ich noch bemerken, dafs ich auf Grund der unlängst bei der Dibromlävlinsäure *) gemachten Beobachtungen auch die Formel



in Betracht gezogen habe, zumal die Trimethylenverbindungen sich in mannigfacher Hinsicht von den ungesättigten Körpern nicht prägnant unterscheiden lassen. Da aber die Säure sich nicht nur mit Brom und Bromwasserstoff, sondern auch mit Wasserstoff leicht verbindet und durch Barytwasser in Aceton und vermuthlich Glyoxylsäure gespalten wird, so halte ich die ungesättigte Natur der Acetacrylsäure für sicher festgestellt.

*) Diese Annalen **260**, 79.

*Darstellung der Monobromlävlulinsäure *).*

Wenn es sich um rasche Beschaffung kleiner Mengen völlig reiner Säure handelt, ist es zweckmäfsig, in der früher von mir angegebenen Weise **) das Bromadditionsproduct des Angelicalactons zu Hülfe zu nehmen. Zur Darstellung im Grofsen empfiehlt es sich dagegen, die Lävulinsäure direct in salzsaurer Lösung zu bromiren ***).

Die beste Ausbeute an Säure erhielt ich nach folgendem Verfahren.

Zu einer einige Grade unter Null abgekühlten Lösung von 3 Th. Lävulinsäure in 12 Th. concentrirter Salzsäure giebt man tropfenweise 4 Th. Brom und sorgt durch stetes Umschütteln des Gefäfses, dafs das Brom sofort in Lösung geht. Man läfst die Flüssigkeit sodann bis zur völligen Entfärbung

*) Die zu den Versuchen nöthige Menge Lävulinsäure erhielt ich durch freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Lanbenheimer von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst. Ich möchte nicht versäumen, hierfür auch an dieser Stelle bestens zu danken.

) Diese Annalen **220, 264.

***) Nimmt man an Stelle der concentrirten Salzsäure Aether oder Chloroform als Lösungsmittel, so geht die Reaction stets zu weit und führt fast ausschliesslich zur Bildung von Dibromlävlulinsäure. — Diese Methode der Bromirung läfst sich in einzelnen Fällen mit grofsen Vortheil verwenden. So gelang es Herrn P. F. Gans, durch Bromiren der Brenztraubensäure in salzsaurer Lösung — 1 Th. Säure vom Siedepunkt 165 bis 170° und 4 Th. concentrirter Salzsäure — bei etwa 12 bis 15° die bisher vergeblich gesuchte Monobrombrenztraubensäure darzustellen. Letztere ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus wenig Wasser in prächtigen, flächenreichen Prismen, welche Krystallwasser enthalten und lufttrocken bei 54 bis 56° schmelzen.

Auch zur Gewinnung von Dibrombrenztraubensäure ist dieses Verfahren demjenigen von Grimaux vorzuziehen; man läfst die berechnete Menge Brom bei 30 bis 35° zur Einwirkung kommen.

bei niederer Temperatur stehen, gießt dieselbe in viel kaltes Wasser, filtrirt von eventuell ausgeschiedener Dibromlävulin-säure ab und schüttelt mit Aether aus. Die im Vacuum über Schwefelsäure völlig trocken gewordene Krystallmasse muß zur Entfernung von hygroskopischen, stechend riechenden Nebenproducten aus *viel* siedendem Schwefelkohlenstoff wiederholt umkrystallisirt werden.

Meinen früheren Angaben über die Eigenschaften der Säure ist nur wenig hinzuzufügen. Sie bildet lange weiße Nadeln oder — beim langsamen Krystallisiren — dicke, kurze Prismen, welche zu Folge einer im hiesigen mineralogischen Institut ausgeführten krystallographischen Untersuchung des Herrn stud. Burwell dem monosymmetrischen System angehören. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59° , doch vermögen schon geringe Beimengungen denselben bedeutend herabzudrücken; bei der Destillation tritt völlige Zersetzung ein in Bromwasserstoff und ölige Substanzen, denen ein furchtbarer Geruch eigen ist.

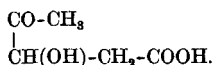
Zersetzung der Bromlävulinsäure durch Sodalösung.

Nachdem ich gefunden hatte, daß das Natriumsalz der Säure in kalter, wässriger Lösung ziemlich beständig ist, wurde die Umsetzung derart vorgenommen, daß die Säure und kohlen-saures Natrium im Verhältniß gleicher Moleküle zur Verwendung kamen. Beide wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe mehrerer Stunden nahezu vollständig auf einander ein unter Bildung von Bromnatrium, und diese Reaction verläuft rasch und quantitativ bei einer Temperatur von 65 bis 70° .

Es resultirt so eine gelbrothe, neutrale Lösung, welche außer Bromnatrium nur Hydroxylävulinsäure und Acetacrylsäure enthält. Zur Gewinnung derselben extrahirt man die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung mit Aether, wobei

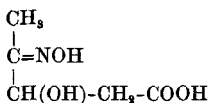
die Acetacrylsäure, deren Menge etwa 2 pC. vom Gewicht der verwandten Säure beträgt, beim Abdestilliren der ersten Ausschüttelungen sofort krystallinisch hinterbleibt, während die Hydroxysäure nur sehr langsam in den Aether geht und als ein gelb bis roth gefärbtes, dickes Oel erhalten wird. Die Ausbeute an letzterem wechselt je nach der Concentration der Flüssigkeit, da die Säure sich kaum vollständig ausschütteln läßt; aus 20 g Bromlävlinsäure kann man indessen leicht 10 bis 12 g des Oeles gewinnen.

I. β -Hydroxylävlinsäure,

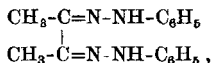


Die Feststellung der Zusammensetzung dieser Verbindung hat mir anfänglich einige Schwierigkeiten bereitet, weil die Säure selbst wie auch ihre Salze leicht zersetzliche Körper sind, welche in krystallinischer Form nicht erhalten werden konnten. Umwege liefen aber das Ziel erreichen.

Die Säure zeigt bezüglich ihrer stark reducirenden Eigenschaften das Verhalten eines Ketonalkohols, giebt mit Hydroxylamin die gut charakterisirte Nitrosohydroxypropionsäure :



und verhält sich der gewöhnlichen Milchsäure ähnlich, indem sie schon im Exsiccator in das Anhydrid übergeht. Die β -Stellung der Hydroxylgruppe liefs sich dadurch erweisen, dafs die Säure einerseits mit Phenylhydrazin in das längst bekannte Diacetylosazon :



andererseits auf zwei verschiedenen Wegen in Tetramethylpyrazin $\text{C}_4\text{N}_2(\text{CH}_3)_4$ verwandelt werden konnte.

Hydroxylävlinsäure und Acetacrylsäure lassen sich Dank ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Aether oder Chloroform leicht von einander scheiden. Der Rückstand der ersten Aetherauszüge, welcher sämtliche Acetacrylsäure enthält, wird mittelst warmen Chloroforms von der öligen, schwer löslichen Säure befreit, und letztere dann mit den späteren Auszügen gemeinsam verarbeitet, indem man ihre kalte, wässrige Lösung mit Thierkohle in Berührung bringt, und nach der Filtration mit Aether extrahirt. Wird dieses Verfahren einige Male wiederholt, so gewinnt man schliesslich die Hydroxylävlinsäure in Form eines wasserhellen Syrups, welcher von Wasser und Alkohol sehr leicht, von den übrigen Lösungsmitteln schwer aufgenommen wird.

Im Vacuum über Schwefelsäure verwandelt sich die Verbindung in eine firnifsartige, mit Krystallen — Lactid — untermischte Masse, deren Gewicht auch bei mehrwöchentlichem Verweilen der Säure im Exsiccator nicht ganz constant werden wollte. Zur folgenden Analyse I kam Material zur Verwendung, dessen Gewichtsabnahme nach Verlauf von 8 Tagen noch 0,001 g betrug, die zu Analyse II benutzte Substanz wurde ungleich länger getrocknet und verlor im gleichen Zeitraume nunmehr 0,0003 g an Gewicht.

I. 0,2469 g gaben 0,441 CO_2 und 0,1335 H_2O .

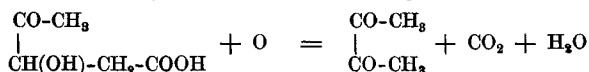
II. 0,1976 g " 0,3582 " " 0,105 "

	Berechnet für			Gefunden	
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$	I.	II.
C	45,45	48,77	52,63	48,72	49,44
H	6,06	5,69	5,26	6,00	5,87.

Wie man sieht, liegt hier ein wechselndes Gemisch von Säure, Lactid, und vielleicht dem ersten Anhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$ vor, und es folgt daraus, dafs die Hydroxylävlinsäure ebenso wenig wie die Gährungsmilchsäure in ganz reinem Zustand darstellbar ist.

Die nicht getrocknete Säure bildet ein wasserhelles, dickes

Oel von stark saurer Reaction, das sich in Wasser klar löst und kohlensaure Salze mit Leichtigkeit unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Fehling's Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung werden durch sie reducirt, aus heifser Sublimatlösung scheidet sie Calomel ab. Wird sie bei Luftzutritt längere Zeit mit Wasser gekocht, so bilden sich kleine Mengen von Diacetyl entsprechend der Gleichung :

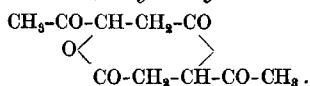


und man darf diese Reaction wohl auf die primäre Bildung von Diacetylcarbonsäure zurückführen.

Die Salze des Baryums, Calciums und Zinks bilden leicht zersetzliche, völlig amorphe Massen, welche sich in Wasser leicht lösen und aus dieser Lösung mittelst Alkohol ausgefällt werden können.

Die concentrirte Lösung des Zinksalzes scheidet schon beim Eindunsten über Schwefelsäure etwas Carbonat ab und entwickelt bei Wasserbadwärme lebhaft Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Zink, dem etwas Harz beigemischt ist; dabei tritt der Geruch nach Diacetyl deutlich auf, so dafs es den Anschein hat, als ob die Salze der Oxydation noch leichter zugänglich wären als die freie Säure. Bei einer Zinkbestimmung erhielt ich einmal auf die Formel $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Zn}$ stimmende Werthe, doch wollte es mir später nicht mehr gelingen, das Salz in reinem Zustand darzustellen; ich fand stets 2 bis 3 pC. Zink mehr als die Theorie verlangt und mufste deshalb von der Ausführung einer vollständigen Analyse absehen.

Lactid der β -Hydroxylävlinsäure,



Beim längeren Verweilen der Säure im Exsiccator scheiden sich in dem Firnifs feine Nadeln des Lactids ab, welche sich

in kohlensaurem Natrium nicht lösen und bei 240° unter Gasentwicklung schmelzen. Leichter kann man diesen Körper durch einstündiges Erhitzen der Säure auf 150° gewinnen. Unter diesen Umständen läßt sich die Abspaltung von Wasser deutlich beobachten, es entsteht außerdem etwas Kohlensäure, und der Geruch nach Diacetyl ist unverkennbar.

Als Rückstand bleibt eine braune Krystallmasse, welche durch Uebergießen mit Sodalösung von dem anhaftenden sauren Oel befreit und dann aus siedendem Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt wird. Nach der Analyse besitzt die Verbindung die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_6$, ist also durch Austritt von 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. der Säure entstanden, wie es die folgende Gleichung anzeigt :



Der Annahme der einfachen Formel $C_5H_6O_3$ steht der sehr hohe Schmelzpunkt entgegen.

0,1771 g gaben 0,3418 CO_2 und 0,0830 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6$	Gefunden
C	52,63	52,62
H	5,26	5,20.

In reinem Zustand bildet das Lactid weiße Nadeln, welche bei 238° erweichen, um bei 240° unter Gasentwicklung zu schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in siedendem Alkohol oder Chloroform und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in Nadeln aus. Von Soda, Ammoniak und Natronlauge wird es langsam zersetzt, siedendes Wasser führt es im Laufe mehrerer Stunden in die ursprüngliche Hydroxylävalinsäure über.

Verhalten der β -Hydroxylävalinsäure gegen Ammoniak;

Tetramethylpyrazin $C_4N_2(CH_3)_4$.

Concentrirtes Ammoniak wirkt schon bei 80° auf die

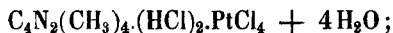
Säure ein unter Bildung des sehr leicht flüchtigen, in langen weissen Nadeln krystallisirenden Tetramethylpyrazins, doch ist es zweckmäßiger, die Reaction im geschlossenen Rohr bei 120 bis 130° vorzunehmen. Die resultirende, gelbrothgefärbte Flüssigkeit, welche einen Theil der Base suspendirt enthält, wird mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und destillirt, bis in dem Destillat auf Zusatz von kohlensaurem Kalium eine Abscheidung nicht mehr erfolgt. Man filtrirt nun die ungelöste Base ab und gewinnt aus der Mutterlauge einen kleinen Rest derselben, indem man die Filtrate für sich oder nach Zusatz von Chlorcalcium destillirt, wobei die so sehr leicht flüchtige Verbindung gleich im Anfang übergeht.

Aus heissem Wasser krystallisirt das Tetramethylpyrazin in langen Nadeln, welche, wie früher schon angegeben wurde*), lufttrocken die Zusammensetzung $C_4N_2(CH_3)_4 + 3H_2O$ besitzen und bei 74 bis 77° schmelzen. Im Exsiccator verwandelt es sich unter Abgabe des Krystallwassers in glasglänzende, spröde Prismen, deren Schmelzpunkt bei 86° liegt. Es siedet ohne Zersetzung bei 190° und besitzt zufolge der Analyse die Formel $C_4N_2(CH_3)_4$.

0,2541 g der über H_2SO_4 getrockneten Verbindung gaben 0,6575 CO_2 und 0,195 H_2O .

	Berechnet für $C_4N_2(CH_3)_4$	Gefunden
C	70,58	70,56
H	8,82	8,54.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser in orangerothen Prismen von der Zusammensetzung



es wurde von Gutknecht**) und Treadwell***) bereits beschrieben.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 430.

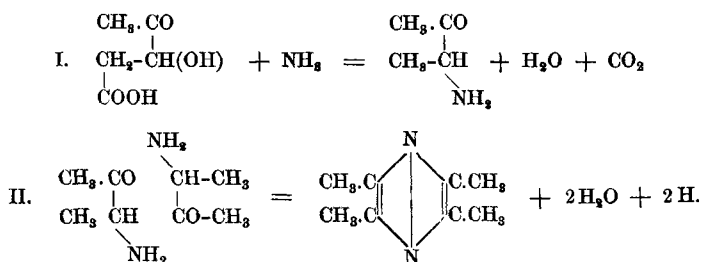
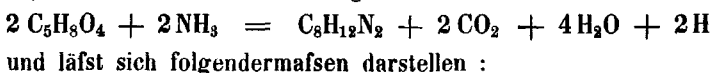
) Daselbst **12, 2291.

***) Daselbst **14**, 1469.

0,2141 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 80° 0,0253 H₂O und hinterließen nach dem Glühen 0,0674 Pt,

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4N_2(CH_3)_4 \cdot (HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$	
H ₂ O	11,65	11,81
Pt	31,50	31,48.

Die Bildung des Tetramethylpyrazins, welche völlig analog derjenigen des Benzöinimids*) aus Benzöin und Ammoniak ist, verläuft nach der Gleichung



Ueber die Eigenschaften und das chemische Verhalten der Base sowie des Amides der Trimethylpyrazinessigsäure $C_4N_2(CH_3)_3CH_2 \cdot CONH_2$ (Schmelzpunkt 202°), eines Nebenproductes dieser Reaction, werde ich in einer bald erfolgenden, besondern Abhandlung berichten, in der ich auch die experimentellen Anhaltspunkte für die oben gegebene Constitution dieser Körper bringen werde.

*Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Hydroxylävalinsäure;
Diacetylosazon.*

Mischt man die alkoholischen oder ätherischen Lösungen von 1 Th. der Säure mit 2 Th. Phenylhydrazin, so findet bei

*) Erdmann, diese Annalen **135**, 181; Japp u. Wilson, Journ. chem. soc. 1886, 825.

gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung statt. Verdampft man aber das Lösungsmittel und erwärmt dann noch einige Zeit gegen 100°, so entwickeln sich lebhaft Kohlensäure und Ammoniak, während der Rückstand zu einer rothen Krystallmasse erstarrt. Durch Auswaschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol enthält man die in den gewöhnlichen Solventien schwer lösliche Verbindung in kleinen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 244° gefunden wurde. Sie ist nach allen ihren Eigenschaften identisch mit dem schon auf verschiedenen Wegen dargestellten Diacetylosazon C₁₆H₁₈N₄.

0,1966 g gaben 0,5215 CO₂ und 0,1239 H₂O.

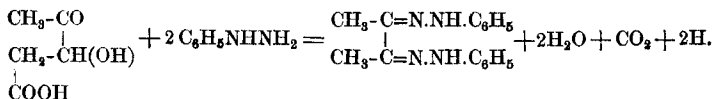
0,1711 g „ 31,2 cbcm Stickgas bei 13° und 740 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ N ₄	Gefunden
C	72,18	72,32
H	6,76	6,96
N	21,05	20,97.

Der Bildung dieses Osazons liegt die von E. Fischer *) aufgefundene und bei den Zuckerarten mit so schönem Erfolg verwendete Reaction zu Grunde, nach der Verbindungen mit der Ketolgruppe

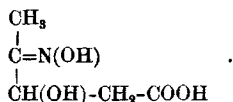


durch Phenylhydrazin oxydirt und dann in die Osazone übergeführt werden. Die Umsetzung, welche für die Constitution der Hydroxylävlulinsäure und somit auch der Bromlävlulinsäure beweisend ist, läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :



*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 881.

*Einwirkung von Hydroxylamin auf Hydroxylävlulinsäure;
Isonitrosohydroxyvaleriansäure*).*



Hydroxylamin wirkt auf die Säure in schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht ein. Man braucht nur die mit Soda neutralisirte Säurelösung ein bis zwei Tage mit etwas mehr als der berechneten Menge freien Hydroxylamins stehen zu lassen, um dann der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether die Nitrosoverbindung als ein bald erstarrendes Oel entziehen zu können. Zur Reinigung preßt man die Masse scharf ab und krystallisirt wiederholt aus wenig heissem Wasser um.

Viel einfacher wird das Verfahren, wenn man die Isolirung der Hydroxylävlulinsäure umgeht und die bei der Zersetzung von 3 Th. Bromlävlulinsäure mit Soda resultirende Flüssigkeit mit 2 Th. salzsaurem Hydroxylamin (+ ber. Na_2CO_3) während zweier Tage in Reaction bringt. Durch häufiges Ausschütteln mit Aether erhält man dann ein Gemisch der gewünschten Säure und der später beschriebenen Ketoximacrylsäure — von Acetacrylsäure herstammend — deren Trennung keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in weissen glänzenden Prismen oder Tafeln, welche bei 145° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen und die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ haben.

0,2002 g der lufttrockenen Substanz gaben 0,3012 CO_2 und 0,116 H_2O .

0,2 g gaben 16,5 cbcm Stickgas bei 15° und 758 mm Druck.

*) Nach der sehr zweckmäßigen Bezeichnungsweise von Wallach (diese Annalen **249**, 169) wird diese Verbindung β -Ketoximilchsäure zu nennen sein.

	Berechnet für $C_5H_8NO_4$	Gefunden
C	40,81	41,00
H	6,12	6,39
N	9,52	9,63.

Die Säure löst sich sehr leicht in heissem Wasser, etwas weniger leicht in kaltem Wasser, schwer in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, zersetzt kohlensaure Salze und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet.

Meine Hoffnung, die Säure mittelst Hydroxylamin bei Gegenwart von Kalilauge in das Dioxim der Diacetylcarbon-säure überführen zu können, hat sich nicht erfüllt; ich erhielt die Verbindung unverändert zurück.

Calciumsalz $(C_5H_8NO_4)_2Ca + H_2O$ (oder $+ \frac{1}{2}H_2O$) aus der Säure mit kohlensaurem Calcium dargestellt, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in zu Wäzchen vereinigten Nadeln. Da es bei 150° kaum einen Gewichtsverlust erleidet und sich bei 160° schon bräunt, so mußte auf eine directe Wasserbestimmung verzichtet werden.

I. 0,2172 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,0844 $CaSO_4$.

II. 0,1426 „ gaben 0,0555 $CaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden	
	$(C_5H_8NO_4)_2Ca + H_2O$	$(C_5H_8NO_4)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$	I.	II.
Ca	11,43	11,73	11,41	11,43.

Silbersalz $C_5H_8NO_4.Ag$. Dieses Salz fällt aus der Lösung des Calciumsalzes auf Zusatz von salpetersaurem Silber als weißer, flockiger Niederschlag aus, der sich in siedendem Wasser unter Bildung eines Silberspiegels löst und beim Erkalten der Lösung in breiten, atlasglänzenden Nadeln auskrystallisirt.

0,2054 g gaben beim Glühen 0,0871 Ag.

	Berechnet für $C_5H_8NO_4.Ag$	Gefunden
Ag	42,51	42,40.
		16 *

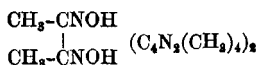
Verhalten der Säuren beim Schmelzen.

10 g der Nitrososäure wurden in einer Retorte zum Schmelzen erhitzt (145°) und, nachdem die rapid verlaufende Kohlensäureentwicklung beendet war, mit freier Flamme abdestillirt, wobei eine kohlige glänzende Masse als Rückstand hinterblieb.

In der Vorlage condensirte sich etwas Wasser, auf dem einige alkalisch reagirende Oeltröpfchen schwammen, der größte Theil des Reactionsproductes hatte sich als braune leicht sublimirbare Krystallmasse in dem Hals des Gefäßes angesetzt. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß bei dieser sehr complex verlaufenden Reaction im wesentlichen vier Körper entstehen, deren Trennung durch kaltes Wasser bewerkstelligt werden kann. Der wässerige Auszug enthielt ein alkalisches reagirendes, äußerst flüchtiges Oel von narcotischem Geruch und eine krystallinische, neutrale, schwer flüchtige Substanz, welche bei etwa 111° schmolz; beide Körper konnten der geringen, mir zur Verfügung stehenden Menge wegen nicht untersucht werden. Ungelöst blieb neben wenig Tetramethylpyrazin eine leicht zersetzliche, salzartige Verbindung dieser Base mit Diacetyldioxim, so daß also die Umsetzung hauptsächlich zu Tetramethylpyrazin und dem Dioxim des Diacetyls führt, die sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, zu einem Salz vereinigen können.

Um das der Doppelverbindung beigemengte Tetramethylpyrazin zu entfernen, liefs ich das Product einige Stunden an der Luft liegen und krystallisirte es dann aus einer warmen Mischung von Aether und Benzol um. So erhielt ich große, wasserhelle Prismen, welche bei 178° unter Sublimation schmolzen, sich in warmem Aether oder Alkohol leicht, in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer lösten. Aus siedendem Benzol krystallisirt der Körper beim

Erkalten der Lösung in charakteristischen, haarfeinen Nadeln, deren Zusammensetzung durch die Formel



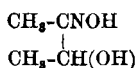
zum Ausdruck kommt.

0,1934 der über H_2SO_4 getrockneten Verbindung gaben 0,4409 CO_2 und 0,148 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	61,85	62,15
H	8,24	8,47.

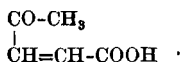
Die Doppelverbindung wird durch siedendes Wasser, leichter noch durch warme Salzsäure oder Natronlauge in Tetramethylpyrazin und Diacetyldioxim gespalten, welche sich an ihrem sehr charakteristischen Verhalten leicht und sicher erkennen ließen, und umgekehrt erhielt ich beim Verdunsten der ätherischen Lösungen beider Componenten die ursprüngliche Doppelverbindung mit den erwähnten Eigenschaften wieder zurück.

Zur Interpretation dieser merkwürdigen, so complicirt verlaufenden Reaction darf wohl die Annahme gemacht werden, dafs in erster Phase unter Bildung von Kohlensäure das Oxim des Dimethylketols



entsteht; in welcher Weise sich aber letzteres in Tetramethylpyrazin und Diacetyldioxim verwandelt, entzieht sich vorläufig jeglicher Beurtheilung.

II. β -Acetacrylsäure *),



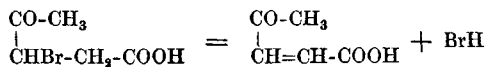
Wie bereits erwähnt wurde, ist die Ausbeute an dieser

*) Einige der folgenden Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Herrn V. v. Karpinski ausgeführt.

Verbindung bei der besprochenen Bildungsweise nur sehr gering, und sie gestaltet sich nur wenig besser, wenn man Bromlävulinsäure mit Wasser einige Stunden am Rückflusskühler kocht. Ich habe mich deshalb nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode umgesehen und erreichte vollauf das Gewünschte, als ich die Zersetzung der Monobromlävulinsäure bei Ausschluss des Wassers mit essigsaurem Natrium vornahm.

Zur Darstellung der Säure mischt man 1 Thl. reine Bromlävulinsäure mit 1 Thl. geschmolzenem, gepulvertem essigsaurem Natrium und 1 $\frac{1}{2}$ Thl. wasserfreiem Eisessig und vollendet die unter spontaner Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium sich äussernde Reaction durch halbstündiges Erhitzen des Productes in siedendem Wasser. Man gießt die gebildete, gelb gefärbte Masse in Wasser, dampft zur Entfernung des größten Theiles der Essigsäure ein und schüttelt die Säure mit Aether aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit aus. Letztere erstarrt sofort krystallinisch und wird, nachdem sie über Kalk im Vacuum völlig trocken geworden ist, wiederholt aus siedendem Chloroform oder Benzol umkrystallisirt.

Bei Benutzung völlig wasserfreier Materialien beträgt die Ausbeute an reiner Säure 90 pC. der Theorie, so daß die Umsetzung nahezu quantitativ im Sinne der Gleichung



verläuft. Bei der Analyse der Säure wurden Werthe erhalten, welche gut zur Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$ passen.

0,1933 g lufttrockner Substanz gaben 0,3729 CO_2 und 0,0915 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$	Gefunden
C	52,63	52,61
H	5,26	5,25.

Die reine Säure bildet weisse, atlasglänzende Blättchen oder Nadelchen, welche, in der Capillare erhitzt, bei 125°

schmelzen, um bei 121° wieder zu erstarren. Ganz geringe Verunreinigungen, welche sich durch die Analyse nicht zu erkennen geben, vermögen aber den Schmelzpunkt um 2 bis 3° herabzudrücken. Bei vorsichtigem Erhitzen gegen 100° sublimirt sie, ist aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Von kaltem Aether und Alkohol, sowie von siedendem Wasser oder Chloroform wird sie leicht aufgenommen, weniger leicht von kaltem Wasser und Chloroform; in Schwefelkohlenstoff und Lignoïn ist sie schwer löslich.

Durch Natronlauge wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen zersetzt.

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt die Carbonate mit Leichtigkeit.

Acetacrylsaures Calcium, $(C_5H_5O_3)_2Ca$, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Calcium erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in kleinen Warzen. Das lufttrockene Salz scheint $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, das über Schwefelsäure langsam weggeht.

0,2017 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1018 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_5O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca	15,03	14,82.

Acetacrylsaures Zink $(C_5H_5O_3)_2Zn$ wurde mittelst kohlen- saurem Zink dargestellt. Es löst sich in Wasser sehr leicht und trocknet zu einer amorphen, glasigen Masse ein.

0,1687 g der bei 100° getrockneten Substanz hinterließen nach dem Glühen 0,0467 ZnO .

	Berechnet für $(C_5H_5O_3)_2Zn$	Gefunden
Zn	22,33	22,16.

Acetacrylsaures Silber $C_5H_5O_3.Ag$ wird aus der Lösung des Calciumsalzes auf Zusatz von salpetersaurem Silber als weißer krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Es löst sich

schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadelchen aus.

0,1725 g des über H_2SO_4 getrockneten Salzes gaben 0,1744 CO_2 , 0,0353 H_2O und hinterließen 0,0842 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{Ag}$	Gefunden
C	27,15	27,53
H	2,26	2,26
Ag	48,86	48,81.

Acetacrylsäureäthylester, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, läßt sich nach Versuchen des Herrn Karpinski nicht gut durch Behandeln der alkoholischen Säurelösung mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure darstellen und wurde deshalb durch einstündiges Erhitzen von acetacrylsaurem Silber mit Jodäthyl auf 50° gewonnen. Man erhält so ein rothgefärbtes Oel, das nach Entfernung des ausgeschiedenen Jodsilbers von 200 bis 210° überdestillirt und bei nochmaliger Rectification constant bei 206 bis 207° siedet. Bequemer kann man sich die gleiche Verbindung verschaffen, indem man 1 Th. des von Conrad *) entdeckten β -Bromlävulinsäureesters mit 1 Th. geschmolzenem essigsauren Natrium und $1\frac{1}{2}$ Th. Eisessig unter stetem Umschütteln etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mittelst siedendem Wasser erhitzt, dann das Product mit Sodalösung neutralisirt und mit Aether den gebildeten Ester auszieht. Bei der Destillation des mit Chlorcalcium entwässerten braunen Oeles geht der größte Theil bei 200 bis 212° über, welcher durch weiteres Fractioniren von etwas beigemengtem Bromlävulinsäureester befreit und in reinem Zustand gewonnen werden kann. Eine Analyse führte zu folgenden Werthen :

0,2154 g gaben 0,465 CO_2 und 0,1342 H_2O .

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2285.

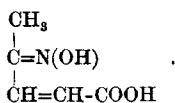
	Berechnet für $C_6H_5O_3 \cdot C_4H_5$	Gefunden
C	59,15	58,86
H	7,04	6,91.

Der Ester bildet eine wasserhelle, stechend riechende Flüssigkeit, welche die Nasenschleimhäute stark afficirt. Er löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Wasser und siedet bei 206 bis 207°. Sein specifisches Gewicht wurde bei 0° = 1,057 gefunden.

Mit verdünnter kochender Schwefelsäure wird er mit tieferer Farbe gelöst und dabei zum Theil zu Acetacrylsäure verseift, ein anderer Theil fällt weitergehenden Zersetzungen anheim.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche hatten den Zweck, die Acetacrylsäure als ungesättigte Ketonsäure zu charakterisiren.

*Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetacrylsäure;
β-Ketoximacrylsäure.*



Läfst man acetacrylsaures Natrium (1 Mol.) mit freiem Hydroxylamin (2 Mol.) — aus Chlorhydrat und Soda — in concentrirter wässriger Lösung 24 Stunden zusammen stehen, so fällt bei nachherigem Ansäuern der Flüssigkeit die gebildete Isonitrosoverbindung als weißer, körniger Niederschlag aus, ein kleiner Rest derselben kann durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether gewonnen werden.

Für die folgende Analyse wurde die Substanz aus heißem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1745 g gaben 0,2993 CO₂ und 0,0867 H₂O.

0,1819 g „ 17,8 cbcm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_7NO_3$	Gefunden
C	46,51	46,76
H	5,42	5,50
N	10,85	11,04.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser und Aether, schwer in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform; aus heifsem Wasser krystallisirt sie in kleinen Aggregaten von blumenkohlartigem Aussehen. In der Capillare erhitzt bräunt sie sich bei 204° und schmilzt bei 206° unter Aufschäumen.

Die wässerige Lösung röthet Lackmus und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

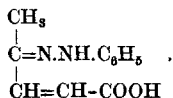
Das *Baryumsalz* $(C_5H_6NO_3)_2Ba$ wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellt. Es löst sich sehr leicht in warmem Wasser, etwas weniger leicht in kaltem Wasser und krystallisirt in kleinen verwachsenen Täfelchen.

0,2014 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz lieferten 0,1187 $BaSO_4$

	Berechnet für $(C_5H_6NO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34,85	34,64.

Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid einen rothen, in heifsem Wasser mit intensiv rother Farbe löslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber ein flockiges, in siedendem Wasser nur schwer lösliches Silbersalz. —

*Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetacrylsäure ;
Phenylhydrazonacetacrylsäure.*



Beim Vermischen äquivalenter Mengen der Säure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung beobachtet man eine

geringe Erwärmung, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Krystalle des Hydrazons ab, deren Menge sich beim Abdestilliren des Aethers erheblich vermehrt.

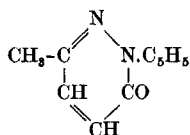
Herr H. Decker, welcher über diese Verbindung schon kurz berichtete *), hat auf meine Veranlassung die folgenden Analysen mit der aus siedendem Wasser krystallisirten Substanz ausgeführt.

0,2267 g gaben 0,5381 CO₂ und 0,1249 H₂O.

0,2142 g " 27 cbcm Stickgas bei 25° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	Gefunden
C	64,70	64,71
H	5,88	6,08
N	13,72	13,82.

Das Hydrazon wird von Alkohol, Aether und siedendem Wasser reichlich aufgenommen und fällt beim Erkalten der wässerigen Lösung in gelben Nadeln aus. Rasch erhitzt schmilzt es unter Gasentwicklung bei 160°. Es löst sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung auf und wird durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Beim Schmelzen scheint das Hydrazon unter Abspaltung von Wasser eine ähnliche Zersetzung zu erleiden wie das Hydrazon der Lävulin säure **); es entsteht dabei ein dickflüssiger, langsam erstarrender Körper mit schwach basischen Eigenschaften, der wahrscheinlich identisch ist mit dem von A ch ***) eingehend untersuchten Phenylmethylpyridazon



*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2937.

) E. Fischer, diese Annalen **286, 147.

***) Diese Annalen **253**, 48.

*Verhalten von Acetacrylsäure gegen Barytwasser *).*

Um die bereits erwähnte Zersetzung kennen zu lernen, welche die Säure durch Alkalien erleidet, wurde 1 Th. Acetacrylsäure in eine lauwarme Lösung von 3 Th. Baryt in 18 Th. Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort gelb, schied bei stärkerem Erhitzen ein sehr schwer lösliches Baryumsalz ab und lieferte, der Destillation unterworfen, ein klares Destillat, aus dem kohlen-saures Kalium ein Oel absonderte. Letzteres erwies sich als reines Aceton, dessen Siedepunkt und sonstige Eigenschaften es besaß. Der Destillationsrückstand wurde dann von dem ausgeschiedenen Baryumsalz abfiltrirt und durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat von dem überschüssigen Barythydrat befreit.

Da eine Trennung des schwerlöslichen Salzes von dem mitausgeschiedenen Harz nicht gelingen wollte, wurde der gesammte Niederschlag in wenig Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit sehr oft mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterließen neben etwas harzigem Oel hübsche Nadeln, welche, abgepreßt und aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt, bei 188 bis 189° unter Aufschäumen schmolzen und sich leicht als Oxalsäure erkennen ließen. Weniger günstig verlief die Untersuchung des in Wasser leicht löslichen Baryumsalzes, welches beim Eindunsten der Lösung als braune, amorphe, leicht zerreibliche Masse zurückblieb. Als ich zur Gewinnung der freien Säure das Salz in Salzsäure löste und mit Aether ausschüttelte, erkannte ich sofort, daß hier zwei Säuren vorlagen; die eine krystallisirt sehr gut und ist gleich in den ersten Aetherauszügen enthalten, die andere, leider die Hauptmenge, geht schwer in den Aether und bildet einen dunklen, dicken Syrup, dessen uner-

*) Im Verein mit Herrn Karpinski untersucht.

quicklichen Eigenschaften gegenüber eine Untersuchung aus-
sichtslos erschien.

Die feste Säure, von der mir etwa 0,8 g zur Verfügung
standen, wurde abgeprefst und wiederholt aus siedendem
Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten der wässerigen Lösung
krystallisirt sie in Warzen aus, welche bei 207° schmelzen.
Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und heißem Wasser,
schwer in Chloroform und Benzol. Bei der Analyse der
freien Säure und des Silbersalzes wurden Zahlen erhalten, aus
denen sich die Formel $C_9H_8O_5$ berechnet.

0,1727 g (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,3486 CO_2 und 0,0666
 H_2O .

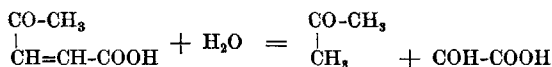
	Berechnet für $C_9H_8O_5$	Gefunden
C	55,10	55,0
H	4,08	4,28.

Das Calciumsalz, mittelst kohlensauen Calciums dargestellt,
ist amorph und in Wasser leicht löslich; das Silbersalz bildet
einen flockigen, in siedendem Wasser sehr schwer löslichen
Niederschlag. Nach einer Silberbestimmung derselben er-
scheint die Säure als zweibasisch.

0,1902 g (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,0997 Ag.

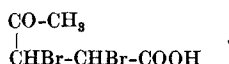
	Berechnet für $C_9H_8O_5Ag_2$	Gefunden
Ag	52,68	52,42.

Ich muß es natürlich unentschieden lassen, ob diese
Säure, welche vermuthlich der Benzolreihe angehört, ein
primäres Zersetzungsproduct der Acetacrylsäure ist, und
möchte nur darauf hinweisen, daß die Bildung von Aceton
und Oxalsäure nur dann leicht verständlich wird, wenn man
die Reaction unter Sprengung der doppelten Bindung in der
Acetacrylsäure und gleichzeitiger Anlagerung von Wasser
sich verlaufen denkt. Die Umsetzung würde dann im Sinne
der Gleichung



in erster Linie zu Aceton und Glyoxylsäure führen, von denen die letztere als Oxalsäure und Glycolsäure zur Wahrnehmung gelangen sollte. Nach der Glycolsäure habe ich allerdings vergeblich gesucht, allein ich schreibe diesen Misserfolg lediglich dem Umstand zu, daß es bis jetzt an einem Mittel fehlt, kleine Mengen dieser Säure in leicht erkennbarer Form abzuscheiden.

Anlagerung von Brom an Acetacrylsäure; α - β -Dibromlävulinsäure.



Läßt man in eine mit Eis abgekühlte Lösung der Säure in Chloroform Brom langsam eintropfen, so entfärbt sich die Flüssigkeit ziemlich rasch, und die rothe Farbe bleibt erhalten, wenn die Reagentien das Verhältniß gleicher Moleküle erreicht haben. Bromwasserstoff tritt nur spurenweise auf. Beim Abdunsten des Lösungsmittels in vacuo bleibt eine gelblich gefärbte Krystallmasse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol oder einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Benzol in Form stark glänzender, breiter Nadeln vom Schmelzpunkt 108° erhalten wird. Wie die folgende Analyse anzeigt, liegt hier ein Bromadditionsproduct vor.

0,2028 g gaben 0,1611 CO₂ und 0,0407 H₂O.

0,237 " " 0,3256 AgBr und 0,0003 Ag.

	Berechnet für C ₅ H ₆ O ₃ Br ₂	Gefunden
C	21,89	21,64
H	2,18	2,21
Br	58,39	58,48.

Diese Säure, welche mit der Dibromlävulinsäure (Schmelzpunkt 114 bis 115°, aus Brom und Lävulinsäure erhältlich)

isomer ist, löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und heissem Benzol, weniger leicht in kaltem Wasser und Chloroform, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser, leichter durch Erwärmen mit Sodalösung oder Ammoniak wird sie vollständig zersetzt unter Abgabe des Broms als Bromwasserstoff.

*Verhalten der Acetacrylsäure gegen Natriumamalgam *).*

Das erste Product der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Säure ist, gleichgültig, ob die Reaction in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird, stets Lävulinsäure, der je nach der Menge des benutzten Amalgams gemäß meinen früheren Untersuchungen **) n-Valeriansäure oder Valerolacton beigemengt sein können. Acetacrylsäure wurde in wässriger Lösung mit der 30 bis 40fachen Menge 4procentigen Amalgams versetzt, und durch zeitweiligen Zusatz von Schwefelsäure stets dafür gesorgt, daß die Flüssigkeit sauer blieb. Letztere wurde nach Entfernung des Quecksilbers mit Wasserdämpfen destillirt, und der Rückstand mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers resultirte eine dicke Flüssigkeit, welche bald erstarrte und mit Lävulinsäure leicht identificirt werden konnte; sie schmolz bei 33°, und ihr charakteristisches Silbersalz gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den von der Theorie geforderten übereinstimmten. Aus 3 g Acetacrylsäure wurden 2,6 g reine Lävulinsäure erhalten. In dem mit Wasserdämpfen flüchtigen, schwach sauer reagirenden Theil war neben Spuren von Valerolacton etwas n-Valeriansäure enthalten, welche sich durch ihren Geruch und das Verhalten ihres Calciumsalzes bemerklich machte.

Da die Acetacrylsäure durch kalte Natronlauge schon verän-

*) Von Herrn Karpinski ausgeführt.

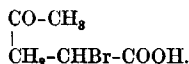
**) Diese Annalen 208, 104 und 109.

dert wird, so wurde ein anderer Versuch in alkalischer Lösung derart vorgenommen, dafs während der Einwirkung des Amalgams ein kräftiger Strom Kohlensäure die Flüssigkeit passirte. Die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung wurde dann einmal aufgeköcht und mit Aether ausgeschüttelt. Es blieb ein Oel, welches sich durch kohlen-saures Natrium leicht in Lävulinsäure und Valerolacton zerlegen liefs; erstere wurde an allen ihren Eigenschaften sicher erkannt, letzteres siedete bei 204 bis 206° und wurde in Form des hydroxyvaleriansauren Silbers zur Analyse gebracht.

0,1485 g Salz gaben 0,0711 Ag.

	Berechnet für $C_5H_9O_3Ag$	Gefunden
Ag	48,00	47,87.

*Anlagerung von Bromwasserstoff an Acetacrylsäure;
 α -Bromlävulinsäure,*



Auf Grund der Thatsache, dafs beim Bromiren von Lävulinsäure nicht α -, sondern β -Bromlävulinsäure entsteht, habe ich vor Kurzem darauf hingewiesen *), dafs die Carbonylgruppe den orientirenden Einflufs für sich in Anspruch nimmt, welchen bei den Homologen der Essigsäure die Carboxylgruppe ausübt. Die α - β -ungesättigten Säuren der Fettreihe, Acrylsäure und deren Homologe, addiren nun bekanntermafsen Halogenwasserstoff derart, dafs das Halogenatom in die β -Stellung zu Carboxyl tritt **), und so war es mir recht interessant zu sehen, ob auch bei der Acetacrylsäure in dieser Hinsicht die Carbonylgruppe bezüglich ihres Einflusses der Carboxylgruppe überlegen sei. War eine solche Gesetzmäfsigkeit auch hier vorhanden, so mufste man aus Acetacrylsäure und Bromwasser-

*) Diese Annalen **260**, 79.

) Siehe E. Erlenmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14, 1318 und A. Michael, Journ. f. pract. Chemie **40**, 171.

stoff die α -Bromlävlulinsäure erhalten. In der That bildet letztere Säure das Hauptproduct der bei der Einwirkung entstehenden, definirbaren Verbindungen.

Acetacrylsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure leicht auf, aber auch nach 14 tägigem Stehen der Lösung findet sich der grösste Theil der Acetacrylsäure noch unverändert vor. Erhitzt man dagegen 1 Th. der Säure mit etwa 6 Th. bei 0° gesättigter, farbloser Bromwasserstoffsäure einige Stunden im Rohr auf 100°, so läßt sich die ursprüngliche Säure in dem Reactionsproduct nicht mehr nachweisen. Ich erhielt eine braune, klare Flüssigkeit, der nach Zusatz von Wasser mittelst Aether ein dickes Oel entzogen werden konnte, welches nach längerem Verweilen im Exsiccator bei niederer Temperatur grösstentheils erstarrte. Die von dem harzigen Syrup getrennten Krystalle erwiesen sich als ein Gemenge von α -Monobromlävlulinsäure und der längst bekannten Dibromlävlulinsäure (Schmelzpunkt 114 bis 115°), deren Trennung mittelst Chloroform leicht ausgeführt werden konnte. Die leicht lösliche α -Bromlävlulinsäure wurde nochmals aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und dann der Analyse unterworfen.

0,1881 g gaben 0,2146 CO₂ und 0,0652 H₂O.

0,1783 g „ 0,1647 AgBr und 0,0038 Ag.

	Berechnet für C ₈ H ₇ BrO ₃	Gefunden
C	30,76	31,10
H	3,58	3,82
Br	41,02	40,83.

Sie krystallisirt in glänzenden, biegsamen, weissen Täfelchen, welche bei 79° erweichen und bei 80° schmelzen. In Aether, Alkohol und Chloroform ist sie leicht löslich, ziemlich leicht in Wasser, Benzol und siedendem Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff und Lignoïn.

Durch kochendes Wasser, sowie durch Alkalien wird sie

gleich den übrigen bromsubstituirten Lävulinsäuren vollkommen zersetzt.

Die Säure ist isomer mit der β -Bromlävulinsäure (Schmelzpunkt 59°) und enthält also gemäß ihrer Bildungsweise das Bromatom in der α -Stellung.

Die zweite, in Chloroform schwer lösliche Säure schmolz bei 114 bis 115° und besaß das prägnante Verhalten und auch die Zusammensetzung der Dibromlävulinsäure, welche aus Lävulinsäure und Brom direct gewonnen werden kann.

0,1775 g gaben 0,2311 AgBr und 0,0073 Ag.

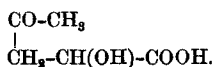
	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_6O_3Br_2$	
Br	58,39	58,42.

Um möglicherweise einen Anhaltspunkt zur Aufklärung dieser merkwürdigen Bildung von Dibromlävulinsäure zu finden, habe ich mit dem oben erwähnten, öligen Nebenproducte einige Versuche angestellt, welche darauf hinzuweisen scheinen, daß β -Bromlävulinsäure in sehr kleiner Menge entstanden ist. Ich habe diese Säure zwar nicht isoliren können, erhielt aber aus dem Product mittelst Ammoniak etwas Tetramethylpyrazin.

Man wird wohl annehmen müssen, daß durch die Bromwasserstoffsäure ein Theil der Acetacrylsäure oder Bromlävulinsäure in Lävulinsäure übergeführt wird, und daß das hierbei frei werdende Brom substituierend wirkt.

Zersetzung der α -Bromlävulinsäure durch Wasser ;

α -Hydroxylävulinsäure,



Da die Constitution dieser Bromlävulinsäure nur auf indirectem Weg abgeleitet worden ist, so erschien es wünschenswerth, auch ein Zersetzungsproduct derselben kennen zu lernen, um so vielleicht eine weitere Stütze für die gegebene

Auffassung zu finden. Ich habe bereits bemerkt, daß die Säure durch kochendes Wasser, wie auch durch kohlen saure Alkalien leicht verändert wird; in beiden Fällen tauscht sich das Brom einfach gegen Hydroxyl aus, es entsteht die α -Hydroxylävlulinsäure, welche in ihrem Verhalten der früher beschriebenen isomeren β -Verbindung vollkommen entspricht und sich leicht in das zugehörige Lactid umwandeln läßt.

Durch 3 bis 4stündiges Kochen der Säure mit Wasser am Rückflusskühler erhielt ich eine gelb gefärbte Lösung, in der unveränderte Substanz nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Die gebildete Bromwasserstoffsäure wurde mittelst kohlen saurem Silber aus der Flüssigkeit entfernt, und letztere nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und abermaliger Filtration im Vacuum zur Trockene gebracht.

Als Rückstand blieb eine krystallinische Masse; dieselbe ließ sich durch Umkrystallisiren aus heißem Chloroform und dann aus wenig warmem Wasser leicht rein erhalten und gab bei der Analyse Zahlen, welche der Hydroxylävlulinsäure $C_5H_8O_4$ zukommen.

0,1739 g der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,2888 CO_2 und 0,0957 H_2O .

	Berechnet für $C_5H_8O_4$	Gefunden
C	45,45	45,29
H	6,06	6,09.

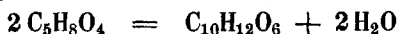
Die Säure bildet weiße Nadeln, welche bei 100° sintern und bei 103 bis 104° zu farblosem Oel schmelzen. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer, und reducirt Fehlings-, wie auch ammoniakalische Silberlösung.

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und amorph; aus seiner Lösung fällt salpetersaures Silber das Silbersalz in

weisen Flocken, welche sich schon beim gelinden Erwärmen unter Abscheidung von Silber zersetzen.

Lactid der α -Hydroxylävlinsäure.

Erwärmt man die Säure auf etwa 100°, so schmilzt sie zunächst und scheidet nach einiger Zeit hübsche, in Soda unlösliche Krystalle ab, deren Bildung durch die Gleichung :



wiedergegeben werden kann.

Zur folgenden Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

0,1108 g gaben 0,2153 CO₂ und 0,0531 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₆	Gefunden
C	52,63	52,97
H	5,26	5,32.

Das Lactid löst sich schwer in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten der Lösung in feinen, dem Salmiak ähnlichen Nadeln. Es schmilzt bei 263° unter Bräunung. Beim Kochen mit Wasser wird es langsam in α -Hydroxylävlinsäure zurückverwandelt.

(Geschlossen den 23. Mai 1891.)