

in einen Kohlenwasserstoff — Methylpentamethylen — überführbar sei, dass ferner dieselbe als ketonartiger Körper mit Phenylhydrazin oder mit Phosphorpentachlorid Verbindungen zu liefern im Stande sei, wie sie für die Ketone charakteristisch sind.

Es ist uns nicht gelungen, die eben erwähnten Umsetzungen auszuführen.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entstehen hauptsächlich harzige Körper neben einer geringen Menge eines sauerstoffhaltigen Oels, Phenylhydrazin ist selbst bei hoher Temperatur ohne Einwirkung, Phosphorpentachlorid bewirkt totale Zersetzung ebenso wie concentrirte Salz- oder Schwefelsäure.

Durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser im Einschmelzrohr erhält man aus der neuen Verbindung wieder Acetonylaceton. Die ähnlich verlaufende Bildung des Acetonylacetons aus Pyrotritorsäure gilt für R. Fittig (*loc. cit.*) als eine Stütze für seine Ansicht, dass die Bildung der Pyrotritorsäure aus Acetonylacetessigester, der Carbopyrotritorsäure aus Diacetbernsteinsäureester ein der Acetoncondensation analoger Process sei, während die Spaltung der Condensationsproducte in Aceton mit Hülfe verdünnter Mineralsäuren der Entstehung des Acetonylacetons aus Carbopyrotritorsäure entsprechen würde.

Bei unserer geringen Kenntniss des Furfurans und vor allem seiner Homologen und deren chemischen Verhaltens ist indessen Fittig's Einwurf nicht begründet.

Auf Grund der oben angedeuteten Versuche halte ich auch jetzt noch die von mir für die Pyrotritorsäure angenommene Structurformel für die wahrscheinlichere und den bis jetzt aufgefundenen Thatsachen (mit Ausnahme der R. Fittig'schen Synthese) besser entsprechende, wenn auch eine endgiltige Lösung der Frage über die Constitution dieser Säure erst von weiteren Untersuchungen zu erwarten ist.

## 229. F. Dietrich und C. Paal: Ueber einige Derivate der Pyrotritorsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. März.)

Die Derivate der Pyrotritorsäure sind bis jetzt, ihre Salze ausgenommen, noch wenig untersucht worden. Die Ursache liegt wohl darin, dass viele Reagentien auf die Säure gar nicht einwirken, während wieder andere zu weit gehende Zersetzungen hervorrufen. So ist Essigsäureanhydrid bei Temperaturen bis 270° gänzlich wirkungslos,

auch haben wir uns vergeblich bemüht, die Pyrotritorsäure durch Natrium in alkoholischer Lösung in ein Reductionsproduct überzuführen, desgleichen wird sie von concentrirter Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht verändert. Erhitzt man dagegen die Pyrotritorsäure mit Jodwasserstoff, so verharzt sie zum grössten Theil, daneben entsteht ein flüchtiges, in Alkali unlösliches Oel, aber in so geringer Menge, dass es nicht untersucht werden konnte.

Nachdem schon früher nachgewiesen wurde, dass Hydroxylamin und Phenylhydrazin in der Kälte und bei  $100^{\circ}$  auf die Säure nicht einwirken, wurde sie mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf  $140^{\circ}$  erhitzt, wobei Verkohlung eintrat. Von besserem Erfolge begleitet, als die angedeuteten Versuche, war die Einwirkung von Brom und von Phosphorpentachlorid.

#### Einwirkung von Brom auf Pyrotritorsäure.

Vor einiger Zeit hat C. Böttinger<sup>1)</sup> über das Verhalten der Pyrotritorsäure gegen Brom und Wasser berichtet und dabei neben Bromoform ein flüchtiges Bromketon erhalten, dasselbe aber nicht näher untersucht.

Wir bemühten uns zuerst vergeblich, durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Säure in Chloroform zu einem Additionsproduct zu gelangen. Die Lösung wird erst nach einigen Tagen entfärbt, das Reactionsproduct bildet eine klebrige, in Alkali unlösliche Masse. Dagegen gelingt es durch Einwirkung von Bromdampf eine wohlcharakterisirte Bromverbindung herzustellen.

#### Tetrabrom-Pyrotritorsäure, $C_7H_4Br_4O_3$ .

Behufs Darstellung dieses Körpers brachten wir reine, sorgfältig getrocknete Pyrotritorsäure in Mengen von 2–4 g in dünner Schicht auf Schalen ausgebreitet in einen Exsiccator, der sich durch eine aufgelegte Glasplatte verschliessen liess. Am Boden des Gefässes befand sich eine Schicht trockenen Broms.

Die Dämpfe kamen langsam mit der Säure in Berührung, wobei sie sich roth färbte und grosse Mengen von Bromwasserstoff entstanden.

Wir überliessen die Säure bei einer  $15^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur 24 Stunden der Einwirkung des dampfförmigen Broms.

Dann wurde die rothgefärbte Masse herausgenommen und über Natronkalk im luftleeren Raum von anhängendem Bromwasserstoff und Brom befreit.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 317.

Das fast weiss gewordene Reactionsproduct lösten wir unter schwachem Erwärmen in wenig Eisessig und überliessen die Lösung in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung.

Die neue Säure scheidet sich in derben, weissen, in einander verwachsenen Krystallen ab, die durch Waschen mit wenig Essigsäure von anhängender, klebriger Substanz befreit werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur vollständigen Reinigung wird die Säure aus Benzol und dann aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Aus ihren Lösungen in Alkohol, Essigsäure und Aceton wird sie durch Wasser ölig abgeschieden, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch. Aus Benzol krystallisirt die Tetrabrompyrotritisäure bei langsamer Verdunstung in klaren, gut ausgebildeten, an beiden Enden zugespitzten Prismen, die Benzol enthalten und nach kurzer Zeit verwittern. Sowohl die benzolhaltigen als die verwitterten Krystalle zeigen den Schmelzpunkt der reinen Säure 161—162°. Löst man die Säure in heissem Chloroform und setzt Ligroïn im Ueberschuss zu, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung langer, glänzender, zu Büscheln vereiniger Nadeln oder Spiesse, die ebenfalls an freier Luft rasch unter Abgabe von Chloroform matt und undurchsichtig werden. Lässt man die Chloroform enthaltenden Krystalle in der Mutterlauge ein bis zwei Tage stehen, so verwandeln sie sich vollständig in grosse, rhomboëderähnliche, chloroformfreie Krystalle vom Schmelzpunkt 161—162°. Denselben Schmelzpunkt zeigen auch die Krystall-Chloroform enthaltenden Nadeln.

Die reine Säure schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberröhrchen unzersetzt. Die Schmelze ist anfangs amorph, wird aber später krystallinisch.

Die Salze der Tetrabrompyrotritisäure sind durchaus unbeständig. Behandelt man die Säure mit wässrigem Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung oder Barytwasser, so erhält man braune Lösungen, die auf Zusatz von Mineralsäuren keine Fällung geben. Aether entzieht der sauren Lösung nur harzige Producte.

Wie wir uns durch einen quantitativen Versuch überzeugten, ist sämmtliches Brom nach dem Auflösen der Säure in Sodalösung als Bromnatrium vorhanden. Anilin und Phenylhydrazin bewirken eine ähnliche Zersetzung. Giebt man die Basen zu einer ätherischen Lösung der Bromverbindung, so fällt alsbald bromwasserstoffsäures Anilin resp. Phenylhydrazin in reichlicher Menge aus.

Auch die Darstellung des Aethylesters gelang nicht. Die Säure wird in alkoholischer Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht esterificirt.

	Gefunden			Ber. f. $C_7H_4Br_4O_3$
	I.	II.	III.	
C	19.01	19.11	20.31	18.42 pCt
H	— <sup>1)</sup>	1.14	1.02	0.87 „
Br	70.54	70.28		70.17 „

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ergab stets zu hohe Resultate.

Dass Verbrennungsanalysen bei bromreichen Substanzen ungenaue Zahlen für Kohlenstoff liefern, ist bereits mehrfach beobachtet worden, so u. A. von Mauthner und Suida<sup>2)</sup> bei der Analyse der Tribromacrylsäure.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Tetrabrompyrotritisäure mit berechneten Mengen Jodkalium und molekularem Silber, so bemerkt man alsbald die Bildung reichlicher Mengen von Jodsilber. Das Reactionsproduct ist eine amorphe Säure, welche beständige Salze liefert und vorläufig nicht näher untersucht wurde.

Die Ueberführung der Tetrabrompyrotritisäure in Pyrotritisäure gelingt leicht und fast quantitativ, indem man 1 Theil der Bromverbindung in 3—4 Theilen Alkohol löst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert. Hierauf wird unter Kühlung 4 procentiges Natriumamalgam in beträchtlichem Ueberschuss eingetragen, wobei genau darauf zu achten ist, dass die Lösung stets schwach sauer bleibt. Nach einigen Stunden ist die Reduction vollendet.

Nach dem Neutralisiren wird der Alkohol verdunstet, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Pyrotritisäure im Wasserdampfstrom destillirt. Durch Umkrystallisiren erhielten wir sie in vollkommen reinem Zustande.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_8O_3$
C	59.71	60.00 pCt.
H	5.55	5.71 „

Die Ergebnisse der Analyse der Tetrabrompyrotritisäure, ihr chemisches Verhalten, besonders die Fähigkeit Brom zu addiren (s. u.) führen mit Recht zur Annahme, dass sie aus der Pyrotritisäure nach folgender Gleichung entstanden sei:



Tetrabrompyrotritisäuretetraabromid,  $C_7H_4Br_4O_3$ .

Trägt man Tetrabrompyrotritisäure in gut getrocknetes überschüssiges Brom ein, so löst sie sich unter Erwärmung darin auf, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der neuen Bromverbindung. Nach dem Verdunsten

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte f. Ch. 1881, S. 111.

des Bromüberschusses wird das Reactionsproduct entweder in wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser als schweres, weisses, aus Nadelchen bestehendes Pulver gefällt, oder auf porösen Platten ausgebreitet und durch Uebergiessen mit wenig Eisessig und Chloroform von den leichter löslichen Nebenproducten befreit.

Die auf die eine oder die andere Art gereinigte Substanz krystallisirt man schliesslich aus heissem Benzol um, dem etwas Ligroin zugesetzt wird.

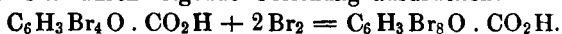
Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure in kleinen, meist schwach bräunlich gefärbten, harten Kryställchen ab, die fest an den Wänden des Krystallisirgefässes haften und sich nur schwer in heissem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, gar nicht in Wasser und Ligroin lösen.

Aus einer mit Ligroin versetzten Lösung der neuen Säure in Chloroform krystallisiren bei langsamer Verdunstung aneinander gewachsene, undeutlich ausgebildete, kurze Prismen vom Schmelzpunkt 179—180°. Geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen drücken übrigens den Schmelzpunkt erheblich herab, so beobachteten wir denselben mehrfach bei 168—170°. Die Bromverbindung schmilzt unter starker Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff zu einem braunen Harz, aus dem sich nichts Krystallisirbares isoliren lässt. Die Ausbeute an Tetrabrompyrotritisäuretetra-bromid lässt zu wünschen übrig, es entstehen ungefähr 30—40 pCt. der theoretischen Menge. Seine Salze sind nicht existenzfähig. Beim Auflösen in ätzendem oder kohlen-saurem Alkali erleidet die Säure eine tiefgreifende Zersetzung.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in der bei der Tetrabrompyrotritisäure beschriebenen Art wurde Pyrotritisäure in guter Ausbeute erhalten.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_3Br_4O_3$
C	—	—	10.82 pCt.
H	0.92	0.66	0.52 »
Br	81.85	82.09	82.47 »

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, auch nur annähernd mit dem berechneten Kohlenstoffgehalt stimmende Zahlen bei der Analyse zu erhalten, es ergaben sich stets 3—4 pCt. über die theoretische Menge. Die Ursache liegt wohl in der auf ein Mal erfolgenden Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff beim Erhitzen der Substanz. Die Ergebnisse der Wasserstoff- und Brom-Bestimmungen, sowie die glatte Ueberführbarkeit des neuen Körpers in Pyrotritisäure lassen indess keine Zweifel über die Zusammensetzung desselben. Seine Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



**Pentabrompyrotritisäure,  $C_6H_2Br_5O \cdot CO_2H$ .**

Tetrabrompyrotritisäure wird mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohr 1 Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entweichen beträchtliche Mengen Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des unangegriffenen Broms erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, die in wenig Eisessig gelöst wird. Auf Zusatz von Wasser fällt die neue Verbindung in weissen, glänzenden Blättchen aus, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser und Ligroin ausgenommen, leicht lösen. Aus Chloroform-Ligroin scheidet sie sich in glänzenden, rhomboëderähnlichen Gebilden, aus Schwefelkohlenstoff-Ligroin in schönen, lanzettförmigen Krystallen ab. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Die Säure erweicht bei  $190^\circ$  und schmilzt scharf bei  $197^\circ$ . Sie schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen zum Theil unzersetzt unter geringer Bromwasserstoffentwicklung. Aus der Schmelze lässt sich ein Theil der Säure unverändert wiedergewinnen.

Ebenso wenig wie die beiden vorstehend beschriebenen Bromderivate liefert auch diese Verbindung beständige Salze.

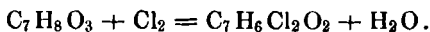
	Gefunden		Ber. für $C_7H_3Br_5O_3$
C	17.06	17.15	15.70 pCt.
H	0.86	0.70	0.56 „
Br	74.89	—	74.76 „

Auch bei dieser Säure gab die Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff zu hohe Zahlen.

**Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrotritisäure.**

Wie Wislicenus und Stadnicki<sup>1)</sup>, die Entdecker der Pyrotritisäure, fanden, wirkt Phosphorpentachlorid auf dieselbe bei  $100^\circ$  unter Bildung des Chlorids  $C_6H_7O \cdot COCl$  ein, das mit Wasser in Pyrotritisäure und Salzsäure zerfällt.

Anders gestaltet sich die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure, wenn man bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr operirt. Es entsteht in diesem Falle eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_7H_6Cl_2O_2$ , die man sich aus der Pyrotritisäure durch Aufnahme zweier Chloratome und Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden denken kann:



Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Constitution dieses Körpers mit Sicherheit zu ermitteln und möchten wir uns daher das Studium desselben noch für einige Zeit reserviren.

Zur Darstellung der neuen Substanz verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 1 Theil Pyrotritisäure wird mit 4 Theilen Phos-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 146, 306.

phorpentachlorid und 2 Theilen Phosphoroxychlorid (ohne Zusatz des letzteren verläuft die Reaction minder glatt) im zugeschmolzenen Rohr  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf  $160$ — $170^{\circ}$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Salzsäure. Den Röhreninhalt, eine gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit, giesst man in Eiswasser, schüttelt behufs Zersetzung des Phosphoroxychlorids tüchtig um und extrahirt mit Aether nach kurzer Zeit das ölige Reactionsproduct. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Eiswasser, dann zweimal mit verdünnter Sodalösung gewaschen, hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Die neue Verbindung stellt nach dem Verdunsten des Aethers (zuletzt im Vacuum) ein gelbes, schweres Oel von höchst eigenthümlichem, stechendem Geruch dar, das mit den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, in allen Verhältnissen mischbar ist. Die Ausbeute ist bei vorsichtigem Arbeiten beinahe quantitativ.

Bei der Destillation geht eine geringe Menge eines farblosen Oels bei  $230$ — $235^{\circ}$  über, während die Hauptmenge unter Salzsäurebildung verharzt. Dieselbe Zersetzung findet auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum statt.

Das Destillat besitzt nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung.

Beim Stehen an feuchter Luft verwandelt sich die Chlorverbindung in Pyrotritisäure, daneben entsteht auch viel Harz.

Natronlauge löst die Verbindung in der Kälte nicht, beim Kochen tritt Lösung ein, die von einer vollständigen Zersetzung begleitet ist. Alkoholisches Kali verwandelt das Oel unter Abscheidung von Chlorkalium in eine in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit, die wir bis jetzt nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge darstellen konnten, da beim Arbeiten mit grösseren Mengen die Reaction eine zu heftige wird, die dann eine Zerstörung der angewandten Substanz zur Folge hat.

Auch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur bewirken keine glatte Umbildung. Neben viel Harz entsteht ein leichtflüchtiges Oel, dessen Menge zur Untersuchung leider nicht ausreichte.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6Cl_2O_2$
C	43.07	43.52 pCt.
H	3.14	3.11 „
Cl	36.80	36.78 „

Durch Einwirkung von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung der Chlorverbindung bei Gegenwart von feinvertheiltem Kupfer oder Silber hofften wir zu einer Verbindung  $C_7H_6O_2$  zu kommen. In der That gelingt es auf diese Weise, das Chlor aus der Verbindung zu entfernen, die Reaction geht aber noch weiter bis zur Bildung des

Pyrotritorsäureäthylesters, der durch eine Analyse und durch Verseifung leicht identificirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_3$
C	63.18	64.28 pCt.
H	7.18	7.14 „

Die Bildung des Pyrotritorsäureesters beobachteten wir auch bei der Behandlung der Chlorverbindung mit Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer Lösung neben Pyrotritorsäure, die vermuthlich aus dem Ester durch Verseifung entstanden ist.

Das Verhalten unserer Verbindung gegen Alkali und gegen Jodkalium und Silber schliesst die Annahme, dieselbe sei ein Säurechlorid, vollständig aus.

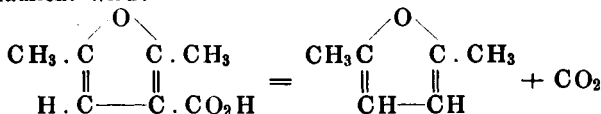
Aber auch die Vermuthung, dass ein lactonartiger Körper vorliege, erscheint nicht sehr wahrscheinlich, wenn man seine Unlöslichkeit in Natronlauge und das Verhalten desselben gegen alkoholisches Kali in Betracht zieht.

#### Verhalten der Pyrotritorsäure bei der Destillation.

Die für unsere Versuche nöthige Pyrotritorsäure stellten wir uns aus Carbopyrotritorsäure dar, welche letztere sich nach der schönen Methode L. Knorr's <sup>1)</sup> leicht aus Diacetbernsteinsäureester bereiten lässt.

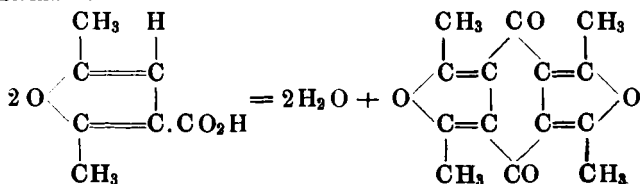
Die Carbopyrotritorsäure zerfällt bei der Destillation, wie schon Harrow <sup>2)</sup> fand, in Pyrotritorsäure und Kohlensäure.

Hierbei beobachteten wir das Auftreten zweier Nebenproducte, des Dimethylfurfurans, dessen Bildung durch folgende Formelgleichung veranschaulicht wird:



und einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_7H_6O_2$ , der jedoch nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften die verdoppelte Formel  $C_{14}H_{12}O_4$  zukommen muss.

Ihre Entstehung aus Pyrotritorsäure (Uvinsäure) deuten wir uns folgendermaassen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2863.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 158.



und bezeichnen den neuen Körper als Uvinon. Seine Bildungsweise wäre demnach analog derjenigen des Anthrachinons aus Benzoësäure und vielleicht auch mit der Entstehung des Pyrokolls aus Pyrrocarbonsäure vergleichbar.

### $\alpha$ -Dimethylfurfuran, $C_6H_8O$ .

Zur Destillation der Carboxyrottritisäure bedienten wir uns einer Retorte, die mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden war, welche wiederum durch ein weites, knieförmig gebogenes Glasrohr mit einer zweiten, ebensolchen Vorlage in Verbindung stand. An die zweite Vorlage war ein nach aufwärts gerichteter Kühler angesetzt.

Erhitzt man die in der Retorte befindliche Carboxyrottritisäure (in Portionen von 50—100 g), so destilliren Pyrotritisäure, Uvinon und Dimethylfurfuran über. Die beiden ersteren sammeln sich in der ersten Vorlage an, während das leicht flüchtige Furfuran sich neben wenig Pyrotritisäure in der zweiten Vorlage condensirt. Es wird mit Natronlauge gewaschen und über Natrium destillirt, wobei es genau bei  $94^\circ$  übergeht.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 5—7 pCt. der Theorie.

Auch bei der Destillation von reiner Pyrotritisäure bildet sich Dimethylfurfuran, besonders wenn die Destillation rasch geleitet wird und Ueberhitzung stattfindet, indessen ist die Ausbeute noch geringer.

Aus Acetonylaceton erhielten wir Dimethylfurfuran, indem wir ersteres in Portionen von 3 g mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid (letzteres ist weniger geeignet) aus Fractionskölbchen destillirten.

Die gesammelten Destillate wurden mit Wasser gewaschen und über Natrium destillirt. Durch 1—2 mal wiederholte fractionirte Destillation bekamen wir das Dimethylfurfuran als eine bei  $93$ — $96^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Pyrotritisäure erhaltenen, leichtflüchtigen Nebenproducte erwies.

Die Ausbeute betrug 25 pCt. der theoretischen Menge.

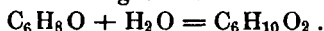
Das auf die eine oder andere Art dargestellte Dimethylfurfuran ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit (Sdpt.  $94,0^\circ$ ) von charakteristischem Geruch, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, in allen Verhältnissen mischbar mit den meisten anderen üblichen Lösungsmitteln, durch concentrirte Mineralsäuren wird es, besonders in der Wärme, verharzt.

Gefunden			Ber. für $C_6H_8O$
C	75.01	75.38	75.00 pCt.
H	— <sup>1)</sup>	8.35	8.33 »

Das Dimethylfurfuran verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, selbst als wir die Mischung im Rohr 1 Stunde auf  $150^\circ$  erhitzten;

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

ebensowenig wird es durch Erhitzen mit reinem Wasser auf 170° verändert. Säuert man jedoch das Wasser mit Salzsäure schwach an, so wird Acetonylaceton zurückgebildet.



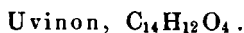
Bringt man Dimethylfuran zu einer Mischung von Phosphor-penta- und -oxychlorid, so wird es vollständig verharzt.

Bei 1—2stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr auf 150—170° wird es zum grössten Theil in harzige Körper umgewandelt, daneben erhielten wir in sehr geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, unregelmässig siedendes Oel, das sich halogenfrei, aber, einer Verbrennungsanalyse zufolge, stark sauerstoffhaltig erwies.

	Gefunden
C	80.18 pCt.
H	11.22 „

Schliesslich sei erwähnt, dass wir durch Destillation von Pyrotritorsäure oder deren Calciumsalz über erhitztem Kalk eine eigenthümlich riechende, von 50—200° siedende Flüssigkeit erhielten, die von Natrium unter Harzbildung und Wasserstoffentwicklung energisch zersetzt wird. Aus der erwähnten Flüssigkeit schieden wir durch Destillation ein von 80—100° siedendes Oel ab, das durch den charakteristischen Geruch auf das Vorhandensein von Dimethylfuran hindeutet.

Das Auftreten eines flüchtigen Oels bei der Destillation der Pyrotritorsäure über Kalk hat schon vor längerer Zeit C. Böttinger<sup>1)</sup> beobachtet. Desgleichen erwähnt L. Knorr (loc. cit.) eines flüchtigen Oels, dass er beim Erhitzen von Carbopyrotritorsäure mit Natronkalk erhielt. Es ist anzunehmen, dass auch dieser Körper kein reines Dimethylfuran darstellt.



Dasselbe entsteht, wie schon erwähnt, bei der Destillation der Carbopyrotritorsäure resp. der Pyrotritorsäure und geht hauptsächlich gegen Ende der Destillation mit Pyrotritorsäure gemengt in die Vorlage über. Das gesammte Destillat behandelt man hierauf zur Lösung der Säure mit verdünnter Natronlauge, kocht das ungelöste mit wenig concentrirter Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand hierauf aus siedendem Eisessig um. Der neue Körper krystallisirt daraus in gelblichen, mehrere Zoll langen, zu Bündeln vereinigten, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 247.5°, die Aehnlichkeit mit dem aus Eisessig krystallisirten Anthrachinon zeigen.

<sup>1)</sup> Die Notiz findet sich in der Dissertation von Haiss, über Ditolylpropionsäure, München 1872.

Die Ausbeute ist gering. Wir erhielten aus 1 kg Carbopyrotritar-säure gegen 20 g Uvinon. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in heissem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unzer-setzt mit prachtvoll grüner Fluorescenz. Es sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge bei Gegen-wart von Zinkstaub wird es nicht verändert.

Erhitzt man Uvinon mit Eisessig und Zinkstaub und giesst die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein leicht veränderliches, in Natron-lange lösliches Reductionsproduct ab, das wir aber bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten konnten. Destillirt man Uvinon über er-hitztem Zinkstaub, so verkohlt es zum grössten Theil, eine geringe Menge geht unzersetzt in die Vorlage über.

Wir hofften durch schmelzendes Kali eine Spaltung des Uvinons in Pyrotritar-säure bewerkstelligen zu können, indess tritt hierbei voll-ständige Verkohlung ein. Dieselbe Wirkung zeigt ein Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, wenn man es mit Uvinon erhitzt.

Salzsaures Hydroxylamin verwandelt in alkoholischer Lösung beim Erhitzen auf 150° das Uvinon theilweise in einen in Natronlauge löslichen Körper, der aus der alkalischen Lösung durch Mineral-säuren gefällt wird. Der schlechten Ausbeute wegen konnte auch dieser Körper nicht näher untersucht werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$
C	68.86	68.68 pCt.
H	4.97	4.92 »

Octobrom-Uvinon,  $C_{14}H_4Br_8O_4$ . Zur Darstellung desselben er-hitzen wir Uvinon mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Bromwasserstoff. Die neue Verbindung scheidet sich aus ihrer Lösung im überschüssigen Brom beim langsamen Erkalten in grossen, roth-gelben Prismen mit aufgesetzter Pyramide ab. Bei rascher Ver-dunstung des Broms erhält man die Substanz in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen. Sie ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und verkohlt bei sehr hoher Temperatur unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4Br_8O_4$
Br	73.15	72.73 pCt.

Lässt man Brom in der Kälte auf Uvinon einwirken, so erhält man unter Entwicklung von viel Bromwasserstoff noch bromreichere Verbindungen. Wahrscheinlich hat in der Kälte nicht nur Substitution, sondern auch eine theilweise Addition von Brom stattgefunden. Im

Uebrigen zeigen die so erhaltenen Körper in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Octobromvinon.

Gefunden

	I.	II.
Br	79.21	75.03 pCt.

### 230. Emil Fischer und Julius Tafel: Oxydation der mehrwerthigen Alkohole.

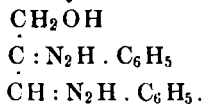
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. März 1887.)

Als Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole hat man bisher nur Säuren gefunden; die dabei höchst wahrscheinlich zuerst entstehenden Aldehyde oder Ketone sind aus Mangel an geeigneten Methoden nicht beobachtet, geschweige denn isolirt worden. Eine einzige Ausnahme bildet der Mannit. Aus diesem erhielt G o r u p - B e s a n e z <sup>1)</sup> eine Zuckerart, die sogenannte Mannitose, welche nach den Untersuchungen von D a f e r t <sup>2)</sup> und dem Verhalten gegen Phenylhydrazin identisch mit Lävulose ist.

Wie bereits in der vorhergehenden Mittheilung <sup>3)</sup> über die Hydrazinderivate der Zuckerarten kurz erwähnt ist, haben wir infolge dieses Resultates die anderen mehrwerthigen Alkohole, das Glycerin, den Erythrit und Dulcit mit Salpetersäure oxydirt und zum Nachweis der Aldehyd- oder Ketonalkohole das Phenylhydrazin benutzt.

In allen diesen Fällen wurden Hydrazinderivate gewonnen, welche den Verbindungen der Zuckerarten in Zusammensetzung, Bildungsweise und Eigenschaften durchaus entsprechen. So erhielten wir aus dem Glycerin ein prachtvoll krystallisirtes Product von der Formel



Dasselbe entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus Glycerinaldehyd  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$  oder dem isomeren Keton  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, 273.

<sup>2)</sup> Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1884.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 821.