

versucht, um in Zukunft Missverständnissen vorzubeugen: Auf einem solchen Missverständnisse beruht wohl auch die Aeusserung von Heymann und Königs<sup>1)</sup>, dass die Bildung der »Dioxyterephthalsäure« aus dem Phosphorsäureäther des Thymohydrochinons ihrer Auffassung als Diketokörper widerspreche, da für den Eintritt einer Umlagerung hinreichende Gründe kaum vorhanden seien.

Zürich und Würzburg, im October 1887.

#### 580. W. Marekwald: Zur Kenntniss der Furfuranverbindungen.

(Eingegangen am 24. October; theilweise vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Um die Constitution der Furfurangruppe aufzuklären, hatte Baeyer<sup>2)</sup> mit Hülfe der Perkin'schen Reaction zur Synthese ungesättigter Säuren aus Aldehyden, Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren, die Furfurakrylsäure  $C_4H_3O_3 \cdot CH:CH \cdot COOH$  aus Furfurol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Reduction derselben mittelst Natriumamalgam die Furfurpropionsäure  $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH$  erhalten. Bei der Oxydation der letzten Verbindung mittelst Bromwasser und Behandlung des Productes mit Silberoxyd resultirte eine zweibasische Säure  $C_7H_8O_5$ , die Furon-säure<sup>3)</sup> genannt wurde und bei der Reduction eine Säure  $C_7H_{10}O_5$ , Hydrofuronsäure<sup>4)</sup> genannt, lieferte. Da das Verfahren, durch das es so gelungen war, den Furfurankern zu lösen, die Möglichkeit sehr radikaler Veränderungen in dem Moleküle der bezeichneten Verbindungen nicht ausschliesst, so stellte ich es mir zur Aufgabe, die von Baeyer beabsichtigte Wirkung auf einem Wege zu erreichen, der weitgehende Veränderungen auszuschliessen schien. Bevor ich indess auf diese Versuche eingehe, mögen einige Beobachtungen, die bei näherem Studium des Ausgangsmaterials gemacht wurden, Erwähnung finden.

Die Furfurakrylsäure wurde auf dem von Baeyer angegebenen Wege mit geringen Abänderungen dargestellt. Der genannte Autor erhitzte 1 Theil Furfurol mit 2 Theilen Natriumacetat und 4 Theilen Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang zum Sieden und erhielt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2396.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 357.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 696.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 697.

so eine dem angewandten Aldehyd gleiche Menge Furfurakrylsäure, d. h. nahezu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ich fand es günstiger, nur die Hälfte an Essigsäureanhydrid anzuwenden. Wurde dann die Masse ca. 11 Stunden im Oelbade auf ca. 150° erhitzt, so wurden trotz der erheblichen Ersparniss an Anhydrid über 80 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Furfurakrylsäure ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Eisessig und Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn sehr schwer löslich. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit Jaffé und Cohn<sup>1)</sup> und abweichend von Baeyer bei 140°. Die Säure ist unzersetzt flüchtig und siedet bei 226°, beginnt aber schon bei 100° stark zu sublimiren.

Mit den Alkalimetallen und Calcium bildet sie leicht lösliche, mit Baryum und den meisten Schwermetallen schwer lösliche Salze. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie, wie zu erwarten, glatt in Essigsäure und Brenzschleimsäure.

Versuche, an die ungesättigten Kohlenstoffatome der Seitenkette Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren anzulagern, die in mannigfacher Weise angestellt wurden, schlugen durchgängig fehl, da stets, wohl dadurch, dass der Furfurankern mit angegriffen wurde, zur Untersuchung ungeeignete Producte erhalten wurden.

Die aus dieser Säure durch Reduction mit Natriumamalgam erhaltene Furfurpropionsäure schmolz, den Angaben Baeyer's entsprechend, bei 51°. Auch diese Säure destillirt bei 229° völlig unzersetzt. Ihre Salze, sowie ihr Verhalten Lösungsmitteln gegenüber ähneln denen der ungesättigten Säure.

In der Absicht, daraus nach der von Hofmann entdeckten Reaction ein Amin zu gewinnen, wurde das Amid dieser Säure dargestellt. Man erhält dasselbe, abweichend von dem Amid der Brenzschleimsäure, durch mehrstündiges Erhitzen des trockenen Ammoniumsalzes — durch Einleiten von Ammoniakgas in die geschmolzene Säure bereitet — im geschlossenen Rohre auf 220°. Das Reactionsproduct wird mit Benzol mehrmals ausgekocht und das Amid aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt, wobei es sich in weissen Nadeln abscheidet, die bei 98° schmelzen und bei 270° fast unzersetzt destilliren.

Die Analyse ergab:

Ber für $C_7H_5O_2N$		Gefunden	
		I.	II.
C	60.43	60.21	— pCt.
H	6.47	6.68	— „
N	10.07	—	10.21 „
O	23.03	—	— „

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2316.

Das Furfurpropionsäureamid ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht, in Ligroin gar nicht löslich. Es verbindet sich mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd zu einer aus Alkohol krystallisirenden Verbindung. Ein Versuch, aus dem Amide durch Einwirkung von Brom und Kalilauge das Amin  $C_4H_5OCH_2CH_2NH_2$  zu gewinnen, scheiterte daran, dass auch in diesem Falle das Brom alsbald den Furfurankern angriff, doch sollen diese Versuche unter Anwendung des neuerdings von Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> empfohlenen Verfahrens wiederholt werden.

Um nunmehr auf die oben erwähnten Versuche zur Oeffnung des Furfurankerns zurückzukommen, so suchte ich dieses Ziel durch Wasseraddition zu erreichen. Digestion der Furfurakrylsäure mit Wasser, sowie mit Salzsäure unter mannigfachen Bedingungen lieferte keine zur Untersuchung einladenden Producte. Dagegen führte die Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung der Furfurakrylsäure zu einem erwünschten Resultate.

1 Theil Furfurakrylsäure wurde mit  $3\frac{1}{2}$  Theilen 95 procentigem Alkohol übergossen und Salzsäuregas ohne abzukühlen eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit, die sich stark erwärmt und gegen Ende der Reaction eine grüne, trübe Lösung bildet, keine Salzsäure mehr absorbiert, wird sie unter fortgesetztem Einleiten des Gases ca. 20 Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und alsdann unter Abkühlung nochmals Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das so gewonnene Product lässt man einige Stunden stehen und verjagt dann Salzsäure und Alkohol auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt eine dunkle Flüssigkeit, die mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, von der wässrigen Lösung abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird. Fast die ganze Flüssigkeit destillirt zwischen  $282^\circ$  und  $286^\circ$  als ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, dass bei wiederholter Destillation fast constant bei  $286^\circ$  übergeht.

Erhitzt man diese Flüssigkeit, die unten näher beschrieben werden soll, mit alkoholischer Kalilösung, so erstarrt die ganze Masse unter heftiger Reaction zu einem Krystallbrei, der sich nach dem Waschen mit Alkohol und Aether als das fast reine Kalisalz einer neuen Säure erwies, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer, in Benzol und Ligroin gar nicht löslich ist. Die Eigenschaft derselben, ein unlösliches Kupfer- und Silbersalz zu bilden, lässt sich bequem zur Reindarstellung der Säure benutzen, indem man ersteres mit Wasser übergossen durch Schwefelwasserstoff; letzteres mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. In beiden Fällen liefert die wässrige Lösung nach dem Abfiltriren des Niederschlages beim Verdunsten farblose Krystalle, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, Ref. 470.

sich in dünnen, grossen, durchsichtigen Blättern absetzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_{19}O_5$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	48.27	47.92	47.47	47.70 pCt.
H	5.75	5.94	5.90	6.13 »
O	45.95	—	—	— »

Leichter, wenn auch nicht völlig rein, erhält man die Säure, wenn man das Oel mit concentrirter wässriger Salzsäure wenige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und alsdann die Flüssigkeit verdunstet.

Die Verbindung, die einen stark sauern Geschmack besitzt, schmilzt bei  $138^\circ$  im Kapillarröhrchen im Schwefelsäurebade. Im offenen Gefässe längere Zeit auf ca.  $110^\circ$  erhitzt, schmilzt sie ebenfalls unter theilweiser Zersetzung.

Bei der Destillation liefert sie neben Wasser ölige Zersetzungsproducte von theils sauerem, theils neutralem Charakter. Die Salze der Alkalien, des Calciums, Zinks sind leicht löslich, das Baryumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen Blättchen, das Kupfersalz scheidet sich beim Versetzen der Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit Kupfersulfatlösung langsam, schneller beim Kochen in dunkelgrünen mikroskopischen Krystallen aus. Das Silbersalz bildet einen weissen, amorphen, im Licht und im siedenden Wasser beständigen Niederschlag, doch lässt es sich in mikroskopischen Krystallen erhalten, wenn man eine ganz verdünnte, siedend heisse Lösung eines Alkalisalzes der Säure mit einer ebensolchen Lösung von Silbernitrat versetzt. Die Flüssigkeit bleibt dann einen Moment klar, während sich alsbald das Silbersalz in kleinen weissen Nadelchen abscheidet und sogleich zu Boden setzt. Das so bereitete Salz wurde analysirt. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_8O_5Ag_2$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Ag	55.67	56.10	55.70	55.80	—	— pCt.
C	21.65	—	—	—	21.32	21.10 »
H	2.06	—	—	—	2.31	2.09 »
O	20.62	—	—	—	—	— »

Das oben erwähnte Oel, welches beim Verseifen die Säure geliefert hatte, erwies sich durch die Analyse als der Diäthyläther derselben.

Dieselbe ergab:

Ber. für $C_{11}H_{18}O_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	57.39	57.10	56.95 pCt.
H	7.83	7.94	7.79 »
O	34.78	—	— »

Dieser Aether destillirt, wie schon oben erwähnt, bei 286° (uncorr.). Er ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnisse. Er besitzt einen angenehmen, gewürzartigen Geruch und sehr bitteren Geschmack. Aus der freien Säure bildet er sich sehr leicht schon beim kurzen Kochen mit Alkohol in reichlicher Menge.

Was die Constitution der neuen Säure anbetrifft, so geht aus dem bisher angeführten hervor, dass eine Dicarbonsäure vorliegt, deren Bildung sich aus der Furfuracrylsäure durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser vollzieht.

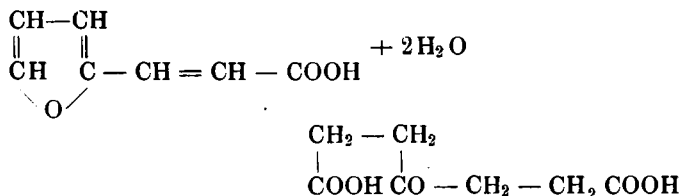
Die Bildung des Aethers erfolgt nach der Gleichung:



Es galt nun zunächst die Natur des fünften Sauerstoffatoms festzustellen. Da der Aether weder mit Acetylchlorid noch auch mit Phosphortrichlorid selbst in der Hitze reagirte, so war das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Verbindung ausgeschlossen. Ebenso wenig konnte dieselbe eine Adehydgruppe enthalten, da sie weder ammoniakalische Silberlösung reducirte noch durch Reduktionsmittel angegriffen wurde. Wohl aber ist das fünfte Sauerstoffatom in Form einer Ketongruppe in der Verbindung enthalten, wofür folgender Versuch entscheidend war. Aequimoleculare Mengen des Aethers und Phenylhydrazin wurden mit einander vermischt. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und wird von bei der Reaction gebildetem Wasser trübe. Wurde die Masse hierauf noch zur Vollendung der Reaction ein wenig erhitzt, so erstarrte sie nach dem Erkalten beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem harten Krystallkuchen. Das gebildete Condensationsproduct, das in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich ist, wurde in wenig siedendem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten in langen, dicken, weissen Prismen abschied, die bei 66° schmolzen. Da sich diese Krystalle beim Trocknen im Exiccator über Schwefelsäure erst gelb, dann innerhalb weniger Stunden tief purpurroth färben, um bald in ein schmieriges Oel überzugehen, so wurden bei der Analyse bisher keine genau stimmenden Zahlen erhalten, obwohl dieselben keinen Zweifel lassen, dass das erwartete Condensationsproduct  $C_{11}H_{18}O_4N$ . N. H.  $C_6H_5$  vorlag. Ich hoffe durch Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln später zu gut stimmenden Analysenresultaten zu gelangen.

Da nunmehr als feststehend betrachtet werden darf, dass die neue Säure  $C_7H_{10}O_3$  zwei Carboxyl- und eine Carbonylgruppen enthält, so müssen alle anderen Kohlenstoffatome mit Wasserstoffatomen gesättigt und untereinander einfach gebunden sein, so dass sich die Bildung der

Säure aus der Furfuracrylsäure am einfachsten durch folgendes Bild. veranschaulichen lässt:



So wenig Wahrscheinlichkeit eine derartige Reaction für sich hat, so sprechen doch alle Anzeichen für dieselbe. Zunächst wird die Säure von Natriumamalgam nicht reducirt, was die an sich unwahrscheinliche Absättigung der ungesättigten Kohlenstoffatome der Seitenkette ebensowohl bestätigt, wie der Umstand, dass weder der Aether noch die Säure Brom zu addiren vermögen, vielmehr je nach Umständen bald schneller, bald langsamer unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoffsäure vollkommene Zersetzung erleiden. Endlich liess sich, als Furfurpropionsäure der analogen Behandlung mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung unterworfen wurde, aus dem Reactionsproducte keine ähnliche Verbindung isoliren, da vollkommene Zersetzung stattgefunden hatte.

Eine weitere Bestätigung für die hypothetische Formel der neuen Verbindung bildet das Product ihrer Oxydation. Erwärmt man die Säure mit der zwei- bis dreifachen Menge verdünnter Salpetersäure, so erhält man fast völlig rein und in einer Ausbeute von über 40 pCt. der angewandten Substanz, Bernsteinsäure, welche sowohl durch ihre Eigenschaften, wie durch die Analyse ihres Barytsalzes identificirt wurde.

Die Baryumbestimmung ergab:

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ba}$	Gefunden
Ba 54.15	53.75 pCt.

Ausser diesem Oxydationsproducte konnten neben Kohlensäure nur flüchtige Fettsäuren — Essigsäure oder Propionsäure — bemerkt werden.

Dieselben Substanzen wurden auch beim Schmelzen der neuen Säure mit Kali erhalten.

Es blieb nun noch ein Versuch übrig, dessen Gelingen die vermuthete Constitution der Säure zur Evidenz erwiesen hätte, wenn es nämlich gelungen wäre, dieselbe mittelst Jodwasserstoffsäure zur normalen Pimelinsäure zu reduciren.

Die bisherigen darauf gerichteten Versuche verliefen indessen resultatlos. Wurde die Säure mit einem grossen Ueberschuss bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz von Phosphor bei ca. 200° digerirt, so fand sich nach dem Erkalten im Einschlussrohr kein

Druck und es konnte der grösste Theil der Säure unverändert wiedergewonnen werden. Wurde dagegen eine geringe Menge rothen Phosphors mit eingeschlossen, so wurden die Röhren, selbst wenn sie sorgfältig von Luft befreit waren, nach dem Erkalten beim Oeffnen vor dem Gebläse jedesmal zerschmettert. Gleichwohl sollen diesbezügliche Versuche fortgesetzt werden und hoffe ich, demnächst von dem Erfolge derselben, sowie von den Resultaten weiteren Studiums der vorbeschriebenen Verbindungen Mittheilung machen zu können.

Schliesslich will ich zur Beurtheilung der Glätte, mit der die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die Furfuracrylsäure sich vollzieht, noch bemerken, dass die Ausbeute an reinem Aether der neuen Säure bis über 80 pCt. vom Gewichte der angewandten Furfuracrylsäure beträgt, und dass ausserdem noch 15–18 pCt. dieses Gewichtes an freier Säure aus der wässrigen Sodalösung, mit welcher der Aether nach Beendigung der Reaction geschüttelt wird, gewonnen werden können, so dass sich nebenher nur ganz geringe Menge schmieriger Zersetzungsproducte bilden. Auch bedarf es der Erwähnung, dass die neue Säure mit keiner der bisher erhaltenen Isomeren identisch ist, und sich besonders auch von der oben erwähnten Hydrofuronsäure Baeyer's sowohl durch ihren um 26° höher liegenden Schmelzpunkt, wie durch die Unlöslichkeit ihres Silbersalzes unterscheidet.

Wittenberge, den 15. October 1887.

#### 581. W. Marckwald: Notiz über die Trithioacetaldehyde.

(Eingegangen am 24. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich erwähnt, dass es mir gelungen sei, den von mir aus dem rhodanwasserstoffsäuren Thialdin gewonnenen  $\gamma$ -Trithioaldehyd mittelst concentrirter Schwefelsäure in die entsprechende  $\beta$ -Verbindung, analog dem  $\alpha$ -Trithioaldehyd, überzuführen. Ich habe diese Umwandlung jetzt auf einem andern Wege erreicht. Wird der  $\gamma$ -Trithioaldehyd in etwa der vierfachen Menge Jodäthyl gelöst in fest verschlossenem Gefäss einige Wochen stehen gelassen, so erstarrt mit einem Male die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der, wie der Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften lehrten, aus reinem  $\beta$ -Trithioaldehyd bestand. Da sich während des wochenlangen Stehens der Lösung diese durch Spuren von Jod aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1828.