

Aus Thymoläthyläther haben vor etwa 10 Jahren J. Messinger und ich durch Einwirkung starker Salpetersäure in Eisessiglösung prachtvoll goldglänzende, grosse, blaue, vierseitige Tafeln erhalten und deren Natur vergeblich aufzuklären gesucht. Ob hier, wie es heute wahrscheinlich ist, ein Azoxoniumkörper vorliegt, sollen neue, gemeinsam mit Hrn. Solonina begonnene Versuche ergeben.

Durch Condensation von Phenanthrenchinon mit Orthoaminophenol in Eisessiglösung wurde vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> ein farbloser Körper erhalten, welcher sich in englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Da hierbei, wie neue gemeinsam mit Hrn. Mattisson unternommene Versuche ergeben haben, ein Theil des Aminophenols zu Triphendioxazin oxydirt wird, so ist der farblose Körper wohl nichts anderes als Phenanthrophenoxazin, was untersucht werden soll. Er liefert ein gefärbtes Oxydationsproduct.

Genf, 12. Mai 1901. Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 248. Fr. Fichter und Beda Scheuermann: Condensationsproducte aus Furol und Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 21. Mai 1901.)

Das Furol zeigt in seinen Condensationsreactionen grosse Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd: dies giebt sich zu erkennen in der Bildung des Furoins<sup>2)</sup>, sowie in den Producten der Condensation des Furols mit Essigsäure<sup>3)</sup>, mit Buttersäure<sup>4)</sup>, mit Malonsäure<sup>5)</sup>. Bei der Condensation des Furols mit Lävulinsäure<sup>6)</sup> beweist die Entstehung der Difurallävulinäure<sup>7)</sup>, dass das Furol noch grössere Reactionsfähigkeit besitzt als der Benzaldehyd, und nähere Aufschlüsse über diese Frage durfte man erwarten bei Versuchen, das Furol mit Bernsteinsäure in Reaction zu bringen, da ja auch in diesem Fall doppelte Condensation leicht eintreten kann.

Andrerseits waren beim Zusammentreten von nur einer Molekel Furol mit einer Molekel Bernsteinsäure Körper zu erwarten analog der aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure gewonnenen Phenylparacon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 344 [1895].

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 211, 214 [1882].

<sup>3)</sup> A. v. Baeyer, diese Berichte 10, 357 [1877].

<sup>4)</sup> A. v. Baeyer und P. Tönnies, diese Berichte 10, 1364 [1887].

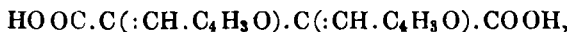
<sup>5)</sup> W. Marckwald, diese Berichte 11, 1080 [1888].

<sup>6)</sup> A. Ludwig und E. A. Kehler, diese Berichte 24, 2776 [1891].

<sup>7)</sup> E. A. Kehler und W. Kleeberg, diese Berichte 24, 349 [1893].

säure, Phenylisocrotonsäure und dem  $\alpha$ -Naphtol<sup>1)</sup>: waren doch auch durch Condensation von Thiophenaldehyd mit Bernsteinsäure<sup>2)</sup> derartige Producte gewonnen worden.

Unsere Versuche haben uns nun gezeigt, dass die grosse Reactionsfähigkeit des Furols gerade bei der Condensation mit Bernsteinsäure sehr stark zur Geltung kommt. Arbeitet man mit Furol, Bernsteinsäureester und Natriumäthylat, so lässt sich die Reaction nur mit besonderer Vorsicht so leiten, dass ein Product aus einer Molekel Furol mit einer Molekel Bernsteinsäure, die Furitaconsäure,  $\text{HOOC.C}(:\text{CH.C}_4\text{H}_3\text{O}).\text{CH}_2.\text{COOH}$ , erhalten wird. Gewöhnlich treten zwei Molekeln Furol mit einer Molekel Bernsteinsäure zusammen zur Difuralbernsteinsäure,



die sich der von Stobbe<sup>3)</sup> dargestellten Dibenzalbernsteinsäure an die Seite stellt.

Die Reaction zwischen Furol und bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach der Perkin-Fittig'schen Methode<sup>4)</sup> verläuft ebenfalls so, dass zwei Molekeln Furol in eine Molekel Bernsteinsäure eingreifen, aber unter Austritt von einer Molekel Kohlendioxyd und unter Bildung einer Säure, die nach Analogie der Dibenzalpropionsäure von Thiele<sup>5)</sup> als Difuralpropionsäure,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O.CH:CH.C}(:\text{CH.C}_4\text{H}_3\text{O}).\text{COOH}$ , zu bezeichnen ist.

Das Furol verhält sich also bei dieser Condensation nicht wie der Benzaldehyd, sondern eher analog dem Anisaldehyd<sup>6)</sup>.

#### I. Condensation von Furol mit Bernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat.

Zu 1 Mol.-Gew. unter absolutem Aether befindlichem, alkohol-freiem Natriumäthylat giebt man langsam unter Abkühlung ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Furol und 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester. Man erhält eine gallertartige Masse, die nach mehrtägigem Stehen mit Wasser zersetzt wird; die sich abscheidende ätherische Schicht enthält den überschüssigen Bernsteinsäureester, neben Furfurylalkohol, während die wässrige Lösung beim Ansäuern und Ausäthern neben den Condensationsproducten erhebliche Mengen von Brenzschleim-

<sup>1)</sup> R. Fittig und H. W. Jayne, Ann. d. Chem. 216, 97 [1883].

R. Fittig und H. Erdmann, Ann. d. Chem. 227, 242 [1885].

<sup>2)</sup> A. Biedermann, diese Berichte 19, 1615 [1886].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2405 [1894].

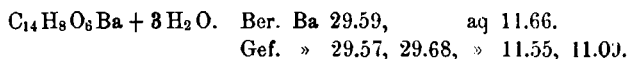
<sup>4)</sup> R. Fittig, Ann. d. Chem. 255, 1 [1889].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 306, 145 [1889].

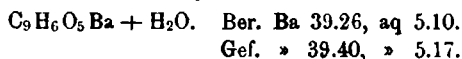
<sup>6)</sup> R. Fittig und J. Politis, Ann. d. Chem. 255, 293 [1889].

säure liefert; diese schon von Claisen<sup>1)</sup> bei Anwendung von Natriumäthylat beobachtete, gleichzeitige Bildung von Alkohol und Säure entzieht einen beträchtlichen Antheil des Aldehyds der Condensation. Die Condensationsproducte zeigen zunächst schmierige Beschaffenheit; durch Verseifung mit Barythydrat aber werden die freien krystallisirbaren Säuren erhalten. Aus der Baryumsalzlösung gewinnt man durch Ansäuern eine reichliche Fällung, die im Wesentlichen aus der in kaltem Wasser fast unlöslichen Difuralbernsteinsäure besteht; das Filtrat liefert bei der Aetherextraction die in Wasser etwas leichter lösliche Furitaconsäure. Beide Säureportionen enthalten noch reichliche Beimengungen von Brenzschleimsäure, die durch Auskochen mit Chloroform entfernt wird.

Die schwer lösliche, direct gefällte Säure wird mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, um alles leichter Lösliche (Furitaconsäure) wegzuschaffen und dann in das Baryumsalz verwandelt. Erhält man durch vorsichtiges Eindampfen der Baryumsalzlösung auf dem Wasserbade keine schönen Krystalle, so ist das Salz noch mit etwas furitaconsaurem Baryum vermischt; es wird mit Salzsäure wieder zersetzt und die gewonnene Säure von Neuem mit wenig Wasser ausgekocht. Verwandelt man sie dann wieder in das Baryumsalz, so erhält man bei vorsichtiger Concentration der Lösung eine prachtvolle Krystallisation, bestehend aus den äusserst charakteristischen, derben Prismen des difuralbernsteinsauren Baryums:



Die leichter lösliche, mit Aether ausgezogene Säureportion wird in siedendem Wasser gelöst, wobei etwas Difuralbernsteinsäure zurückbleibt; die aus der Lösung krystallisirende Säure ist gewöhnlich noch mit etwas Difuralbernsteinsäure verunreinigt. Man stellt auch hier das Baryumsalz dar, macht aus der erst erhaltenen, meist noch nicht schönen Krystallisation die Säure wieder frei, krystallisirt sie nochmals aus Wasser und verwandelt sie endlich wieder in das Baryumsalz. In der Regel ist dann das Baryumsalz vollkommen rein, sodass es beim vorsichtigen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade in reich gegliederten Büscheln von hübschen Nadelchen krystallisirt, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen, dem difuralbernsteinsauren Baryum ganz ähnlich sind, sich aber in ihrem ebenfalls sehr charakteristischen Aussehen scharf von jenem unterscheiden; sie stellen das furitaconsaure Baryum dar.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 976 [1890].

(Der Wassergehalt wurde in einzelnen Portionen etwas höher, zu  $1\frac{1}{2}$  aq. gefunden.)

Die beschriebene Trennung der Difuralbernsteinsäure und der Furitaconsäure gründet sich einerseits auf die verschiedene Löslichkeit der freien Säuren in Wasser, andererseits auf die sehr charakteristischen Eigenschaften der Baryumsalze, die nur dann in den schönen Formen erhalten werden, wenn sie vollkommen rein sind. Eine fractionirte Krystallisation des Säuregemisches selbst führt kaum zum Ziel, denn da beide Säuren nur sehr unglatte Zersetzungspunkte aufweisen, verfügt man über kein einfaches Mittel zur Untersuchung der Natur der einzelnen Krystallfractionen.

Bei der eben beschriebenen Condensation wurde Bernsteinsäureester in grossem Ueberschuss angewendet, und dennoch enthielt das Product reichliche Mengen der Difuralbernsteinsäure. Das Verhältniss der beiden Säuren wird noch mehr zu Gunsten der Difuralbernsteinsäure und zu Ungunsten der Furitaconsäure verschoben, wenn man gleiche Molekeln Furol und Bernsteinsäureester oder gar, wenn man zwei Molekeln Furol auf eine Molekel Bernsteinsäureester verwendet.

#### Furitaconsäure.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln, die sich zwischen  $205^{\circ}$  und  $215^{\circ}$  unter starker Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzen.

$C_9H_8O_5$ . Ber. C 55.10, H 4.08.

Gef. » 55.09, » 4.10.

Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwerer in Aether, sehr schwer in Chloroform.

Das Baryumsalz ist schon oben beschrieben; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Calciumsalz bildet büschelige Aggregate von Krystallnadeln; es ist in Wasser leicht löslich.

$C_9H_8O_5Ca + 4H_2O$ . Ber. Ca 13.07, aq 23.53.

Gef. » 13.27, » 24.04.

Das Silbersalz fällt als sehr schwer löslicher Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop sich in ein Gewirr von hübschen Nadelbüscheln auflöst; es bräunt sich rasch am Licht.

$C_9H_8O_5Ag_2$ . Ber. C 26.37, H 1.46, Ag 52.66.

Gef. » 26.21, » 1.58, » 52.46.

Die Constitution der Säure als



wurde bewiesen durch ihre Reduction mit Natriumamalgam, wodurch die von S. S. Sandelin<sup>1)</sup> beschriebene Furfurylbernsteinsäure,



vom Schmp.  $141-142^{\circ}$  erhalten wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 489 [1900].

$C_9H_{10}O_5$ . Ber. C 54.51, H 5.05.  
Gef. » 53.95, 54.53, » 5.17, 5.24.

### Difuralbernsteinsäure.

Diese Säure ist in Wasser viel schwerer löslich als die Furitaconsäure, dennoch lässt sie sich bei Anwendung einer genügenden Menge siedenden Wassers in kleinen kurzen Prismen erhalten, deren Zersetzungspunkt ca. zwischen  $217^{\circ}$  und  $225^{\circ}$  gefunden wird.

$C_{14}H_{10}O_6$ . Ber. C 61.31, H 3.64.  
Gef. » 61.34, » 3.92.

Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, in Chloroform beinahe, in Benzol ganz unlöslich.

Das Baryumsalz ist oben beschrieben.

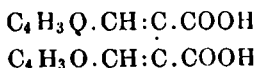
Das Calcium-Salz krystallisirt in büscheligen Aggregaten langer Nadeln. In Wasser leicht löslich.

$C_{14}H_8O_6Ca + 2H_2O$ . Ber. Ca 11.49, aq 10.35.  
Gef. » 11.27, » 9.91.

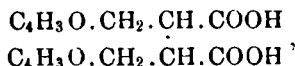
Das Silbersalz fällt als weisser lichtempfindlicher Niederschlag aus, der aus mikroskopischen, verwachsenen Täfelchen besteht.

$C_{14}H_8O_6Ag_2$ . Ber. C 34.43, H 1.64, Ag 13.28.  
Gef. » 34.61, » 1.77, » 44.28.

Die Difuralbernsteinsäure enthält zwei Doppelbindungen, beide in  $\alpha, \beta$ -Stellung zu je einer Carboxylgruppe:



Demgemäss geht sie bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine gesättigte Säure, die Difurfurylbernsteinsäure,



über, die sich aus heissem Wasser in rein weissen, eigenthümlich verzerrten Kryställchen vom Schmp.  $173^{\circ}$  ausscheidet.

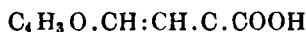
$C_{14}H_{14}O_6$ . Ber. C 60.43, H 5.03.  
Gef. » 60.28, » 5.15.

Trotzdem in der Difuralbernsteinsäure die zwei Doppelbindungen dieselbe Lage besitzen wie in den Säuren mit sogenannten conjugirten Doppelbindungen, so werden doch nicht nur zwei Wasserstoffatome an den Enden des Systems, sondern gleich vier Wasserstoffatome addirt, offenbar unter dem Einfluss der beiden Carboxylgruppen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. J. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 87 (1899) und Erlenmeyer jun., Ann. d. Chem. 316, 43 u. 47 [1901].

## II. Condensation von Furo! mit bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

1 Mol.-Gew. Furo!, 1 Mol.-Gew. bei  $140^{\circ}$  getrocknetes, staubfeines Natriumsuccinat und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid werden in kleinen Portionen im Paraffinbad auf  $105-110^{\circ}$  ca. 24 Stunden lang erhitzt. Das schwarze Product wird mit Wasser in einen grossen Kolben gebracht und im Wasserdampfstrom von überschüssigem Furo! und einem Theil der Essigsäure befreit: beim Erkalten scheidet sich eine kleine Menge der neuen Säure direct in bräunlichen Kryställchen ab, die Hauptmasse aber bildet einen harten, schwarzen Harzklumpen, dem die Säure nur durch mehrtägiges Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat und Fällen der Calciumsalzlösung mit Salzsäure entzogen werden kann. Zur Reinigung werden die gesammelten gelben Niederschläge aus Aceton krystallisirt, und so in Form winziger, gelber Blättchen erhalten, die bei  $195-197^{\circ}$  unter beginnender Zersetzung schmelzen. In Wasser ist die Säure unlöslich; aus Eisessig resultiren grössere Krystalle als aus Aceton, die aber sehr dunkel gefärbt sind, aus Aether-Petroläther wurden gelegentlich lange Nadeln gewonnen. Die Säure ist zu bezeichnen als Difuralpropionsäure



$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 67,82, H 4,35.  
Gef. » 67,25, 67,56, 67,32, » 4,45, 4,40, 5,00.

Sie erinnert in allen ihren Eigenschaften an die Dianisylpentol-säure<sup>1)</sup> und an die Dibenzalpropionsäure<sup>2)</sup>; wie jene ist sie gelb gefärbt und besitzt so schwach sauren Charakter, dass sie den Lösungen ihrer Salze durch Aether entzogen werden kann.

Difuralpropionsaures Baryum scheidet sich im Exsiccator in reich verzweigten, flachen Nadeln und Tafeln ab.

$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ba 19,48, aq 15,36.  
Gef. » 19,24, » 15,52.

Difuralpropionsaures Magnesium krystallisirt in verzweigten Tafelchen.

$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Mg 3,83, aq 23,00.  
Gef. » 4,09, » 22,60.

Wie die Dibenzalpropionsäure, so nimmt auch die Difuralpropionsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam nur zwei Wasserstoffatome auf unter Bildung einer neuen, aus Wasser in schnee-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 255, 299 [1889].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 306, 154 [1899].

weissen, kleinen Nadelchen vom Schmp. 66—67° krystallisirenden Säure, die wir als  $\alpha$ -Furfuryl-furisocrotonsäure,



bezeichnen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 67.24, H 5.17.

Gef. » 66.94, » 5.07.

Bei der Bildung dieser Säure ist nur die in  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Doppelbindung reducirt worden.

Was endlich den Mechanismus der Reaction zwischen Furool und Natriumsuccinat bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid betrifft, so könnte man annehmen, dass zunächst Furparaconsäure entsteht, welche dann unter Kohlendioxydverlust in Furisocrotonsäure übergeht, die nun ihrerseits sich sofort mit weiterem Furool zur Difuralpropionsäure verbindet. Wir haben aber in verschiedenen, unter wechselnden Bedingungen angestellten Versuchen nie etwas von jenen, als Zwischenproduct anzunehmenden Säuren gefunden.

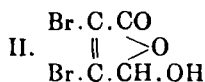
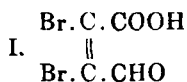
Basel, Mai 1901. Universitätslaboratorium.

#### 249. D. Vorländer: Constitutionsformeln der Säuren.

(Eingegangen am 6. Mai 1901.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

In einer soeben erschienenen Abhandlung über Aldehydsäuren<sup>1)</sup> besprechen Bistrzycki und Herbst die Constitution der Mucobromsäure und bemerken, dass der Verbindung in Folge ihrer Aldehydnatur nicht die II., sondern die I. Formel zuzuschreiben sei:



Diese Untersuchung veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass man auf einem ganz anderen Wege zu dem gleichen Resultat gelangen kann.

Insofern die sauren Eigenschaften der Mucobromsäure in Betracht kommen, veranschaulicht die obenstehende II. Formel nicht die Eigenschaften der Verbindung als Säure. Die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Metall, die Beweglichkeit des Wasserstoffs (bezw. der Metalle) hängt nicht vom Carbonyl oder vom Hydroxyl allein ab, sondern von einer bestimmten Combination beider Gruppen, wie sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1010 [1901].