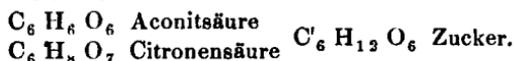


Versuche überzeugt. Andererseits ist mir durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Matthiessen frischer, mittelst Phenol conservirter Zuckerrohrsafft von Cuba zugegangen, aus welchem ich durch das Blei- und saure Ammoniaksalz die Säure in ihrer charakteristischen Form leicht abscheiden konnte. Leider ging die reinste Portion, ehe ich sie vollständig untersuchen konnte, durch einen Unfall verloren. Eine kleine Menge weniger reiner Substanz zeigte den Schmelzpunkt 167° C.

Zum Schluss möchte ich nur noch darauf hinweisen, wie der Citronensäure, dem normalen Begleiter des Zuckers in der Zuckerrübe, die Aconitsäure im Zuckerrohr entspricht. Beide Säuren, nur durch ein H_2O von einander unterschieden, enthalten im Molekül 6 Atome Kohlenstoff wie die Componenten des Rohrzuckers. Ihr Auftreten wird also wahrscheinlich in einem nahen Zusammenhange mit dem des Zuckers stehen. Die folgenden Formeln zeigen die nahen Beziehungen dieser Stoffe:



Jersey City, Januar 1877.

F. O. Matthiessen & Wiechers' Zuckerraffinerie.

93. Adolf Baeyer: Ueber das Furfurol.

Erste Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung über die Condensationsprodukte der Aldehyde mit den Phenolen ¹⁾ habe ich angegeben, dass das Furfurol mit Resorcin und Pyrogallussäure grün gefärbte Substanzen liefert, welche in ihrem Verhalten an die Farbstoffe des Chlorophylls erinnern. Diese Bemerkung hat bei den Botanikern Beachtung gefunden und Sachsse ²⁾ hat das Spectrum des Furfurolfarbstoffes mit dem des Chlorophylls verglichen, wobei sich eine gewisse Aehnlichkeit zwischen denselben herausgestellt hat. Ebenso hat sich Wiesner ³⁾ eingehend mit dieser Frage beschäftigt.

In Folge dessen ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Phenolcondensationen mit einfachen Aldehyden und Acetonen in umfassenderer Weise in Angriff genommen, und zu gleicher Zeit die für das Verständniß jener Reaction ebenso nothwendige Untersuchung

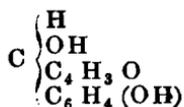
¹⁾ Diese Ber. V, S. 26.

²⁾ Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Protein-substanzen. Leipzig, 1877, S. 8.

³⁾ Die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze. Wien, 1877

über die noch so wenig aufgeklärte Natur der Furfurolgruppe., deren erste Resultate hier mitgetheilt werden sollen, unternommen worden. Hierbei wurde zunächst die Frage zu beantworten gesucht, ob die grüne Färbung bei der Furfurol-Phenolcondensation von der Anwesenheit des Phenols bedingt ist oder nicht.

Reines Furfurol wird durch concentrirte Salzsäure nicht verändert, auf Zusatz eines Phenols tritt eine blaue Färbung auf, die nach dem Verdünnen mit Alkohol einer mehr oder weniger beständigen grünen Platz macht. Nach den Erfahrungen, welche bei den Aldehydcondensationen gemacht sind, kann ein einfaches Condensationsprodukt zwischen Furfurol und einem Phenol aller Wahrscheinlichkeit nach nicht gefärbt sein. Nimmt man nun den einfachsten beobachteten Fall, dass 1 Furfurol sich mit 1 Phenol verbindet, so erhält man die Gruppe



aus der durch weitere Condensation oder Zersetzung der grün gefärbte Körper entstehen musste. Diese hypothetische Gruppe ist aber nichts anderes als ein phenolsubstituierter Furfuralkohol, und in der That giebt auch der Furfuralkohol mit Salzsäure eine grüne Färbung. Limpricht ¹⁾ sagt zwar, dieser Alkohol wurde durch Säuren roth, sein Produkt ist aber der Darstellungsmethode nach offenbar unrein gewesen. Auf glatte Weise erhält man diesen Körper durch Einwirken von Natriumamalgam auf eine wässrige, mit Essigsäure stets ganz schwach sauer gehaltene Lösung von Furfurol. Die Flüssigkeit bleibt farblos und es scheidet sich nichts aus, beim Extrahiren mit Aether erhält man den Alkohol als einen Syrup, der im Exsiccator allmählig zu einem farblosen Firniss eintrocknet und mit Salzsäure benetzt sofort grün wird.

Wenn hierdurch nun auch erwiesen ist, dass das Auftreten einer grünen Färbung nicht von dem Vorhandensein eines Phenols abhängig ist, so eignet sich der Furfuralkohol doch schwerlich zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes, weil derselbe sich, ähnlich aber noch leichter als das Saligenin, sowohl mit den eigenen als auch fremden Molekülen zu höchst complicirten Verbindungen condensirt.

Im Kampfe mit diesen Schwierigkeiten wurde ich durch die Notiz von Tiemann und Herzfeld ²⁾ auf die Perkin'sche Zimmtsäure-reaction aufmerksam gemacht und erhielt mittelst derselben sofort die merkwürdigsten Resultate, durch deren Veröffentlichung ich Hrn. Perkin nicht zu nahe zu treten hoffe, weil ich mich seines ausge-

¹⁾ Ann. 165, 300.

²⁾ Diese Ber. X, S. 69.

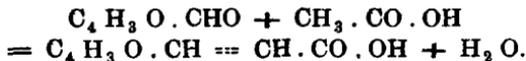
zeichneten Verfahrens zur Beantwortung von ganz anderen Fragen bedienen möchte.

Furfuracrylsäure.

1 Theil Furfurol wurde mit 2 Theilen essigsauerm Natron und 4 Theilen Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die etwas dunkel gewordene Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse, welche sich in warmer Sodalösung beinahe vollständig löst. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich aus der Lösung ein reichlicher, aus grossen, gelblichen Nadeln bestehender Niederschlag ab, dessen Menge der des angewendeten Furfurols beinahe gleich kommt. Mit Thierkohle gereinigt krystallisirt die Substanz beim Erkalten einer heissen, wässrigen Lösung in dünnen, mehrere Centimeter langen, farblosen, spröden Nadeln, welche die Zusammensetzung $C_7 H_6 O_3$ besitzen. Die Formel verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	60.87	60.66
H	4.35	4.62.

Die Entstehung der Säure entspricht durchaus der Bildung der Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid:



Bezeichnet man die Gruppe $C_4 H_3 O$ mit dem Namen „Furfur“, so ist die neue Substanz die Furfuracrylsäure.

Die der Salicylsäure isomere Säure riecht zimmtartig, schmilzt bei 135° und ist leicht ohne Zersetzung auch schon mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (circa 500 Th.), in heissem leichter und krystallisirt beim Erkalten der Lösung sofort. Die Furfuracrylsäure wird durch conc. Salzsäure mit grüner Farbe gelöst, welche ziemlich beständig ist. Auch conc. Schwefelsäure giebt damit ein grünes Condensationsprodukt. Mit Natriumamalgam in wässriger Lösung behandelt giebt sie

Furfurpropionsäure.

Diese Säure ist in Wasser weit leichter löslich. Durch Aether daraus extrahirt, bleibt sie beim Verdunsten desselben als farblose, krystallinische Masse zurück, die schon bei circa $50-51^\circ$ schmilzt und den eigenthümlichen Geruch der Furfuracrylsäure in verstärktem Maasse besitzt. Die Formel $C_7 H_8 O_3$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	60.0	60.13
H	5.71	5.82

entsprechend der Constitution: $C_4 H_3 O . CH_2 . CH_2 . CO . OH.$

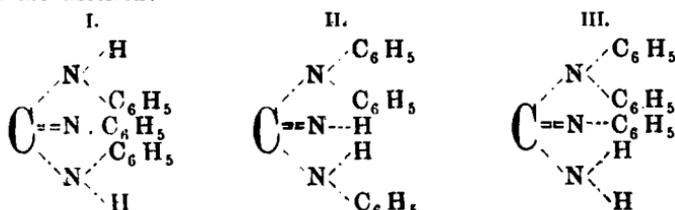
Die Furfurpropionsäure wird durch Salzsäure gelb gefärbt und giebt beim Erwärmen damit eine rothgelbe Lösung, welche eine neue, nicht flüchtige Säure enthält, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

München, 23. Februar 1877.

94. W. Weith: Zur Kenntniss des Carbotriphenyltriamins.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Von dem Guanidin lassen sich bekanntlich¹⁾ drei triphenylirte Derivate ableiten:



Während das von Schröder und mir²⁾ aus Cyananilid und Diphenylamin dargestellte β -Triphenylguanidin nach II constituirte ist, wurde bisher dem durch manigfache Reactionen aus Diphenylsulfharnstoff und Diphenylharnstoff entstehenden α -Triphenylguanidin Formel I beigelegt. Dieselbe Constitution sollte aber der Bildungsweise nach dem von A. W. Hofmann³⁾ durch Einwirkung von C_2Cl_4 auf Anilin erhaltenen Carbotriphenyltriamin zukommen. Immerhin war es recht wohl denkbar, dass unter den Versuchsbedingungen (30ständiges Erhitzen auf 170—180° eine Wanderung von Phenylresten statt habe und so eine Verbindung von Formel II oder III sich bilde. Eine solche Umlagerung würde ihr Analogon in der Bildung von Diphenylamin aus salzsaurem Anilin finden. Es schien mir deshalb von Interesse einige Versuche zur Feststellung der Constitution der Base auszuführen.

Das Carbotriphenyltriamin wurde genau nach den Angaben des Entdeckers dargestellt und es stimmen die von mir gemachten Beobachtungen vollständig mit denen Hofmanns überein. Den Schmelzpunkt der wiederholt aus Benzol schliesslich aus Alkohol umkrystallisirten Base fand ich zu 195° (α -Triphenylguanidin schmilzt bei 143°).

Im Chlorhydrat wurden 11.25 pCt. HCl gefunden.



verlangt 11.28 pCt. Das Salz krystallisirt in lebhaft glänzenden, tafelförmigen Krystallen.

1) V. Merz und W. Weith, Zeitschrift f. Chemie 1869, S. 591.

2) Diese Berichte VIII, S. 294.

3) Chem. Centralblatt 1858, S. 868.