

cirt sind, lag durchaus nicht in meiner Absicht. Hiermit wird hoffentlich Hrn. M. Traube, wie er es gewünscht hat, die Angelegenheit ins Klare gestellt sein.

Strassburg, den 11. April 1877.

### 180. Adolf Baeyer: Ueber das Furfurol.

#### Zweite Mittheilung.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März vom Verfasser.)

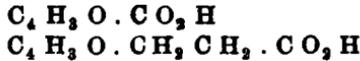
In der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich die Furfuracrylsäure beschrieben, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Furfurol entsteht und der Zimmtsäure entspricht. Diese Säure nimmt, wie angegeben, noch 2 Wasserstoffatome bei der Behandlung mit Natriumamalgam auf und geht in die Furfurpropionsäure über, während der zu Grunde liegende Furfurolkern, wie bei allen Gliedern dieser Gruppe, unverändert bleibt. Dagegen widersteht dieser Kern den Oxydationsmitteln nicht und wird, wie Limpricht<sup>2)</sup> gezeigt hat, besonders glatt durch Oxydation mit wässrigem Brom gesprengt. Hierbei wird aber nach Limpricht auch bei der gemässigten Einwirkung stets 1 Atom in Form von Kohlensäure abgespalten, so dass man nur Körper mit 4 Atomen Kohlenstoff und zwar zuerst  $C_4 H_4 O_3$  und später bei Einwirkung von überschüssigem Brom die Mukobromsäure von Schmelz und Beilstein  $C_4 H_2 Br_2 O_3$  erhält. Die Furfuracrylsäure verhält sich nun nicht so glatt gegen dies Reagens, wohl aber die Furfurpropionsäure.

Zuerst wurde versucht eine der gut krystallisirenden Mukobromsäure entsprechende Substanz darzustellen. Trägt man Brom in eine kalte wässrige Lösung von Furfurpropionsäure ein, so werden die ersten Antheile sofort unter Entfärbung zersetzt, bei weiterem Zusatz bleibt die Farbe des Broms bestehen und es bedarf der Erwärmung um die Reaction zu Ende zu führen. Man erhält nach mehrstündiger Digestion mit überschüssigem Brom bei  $100^0$  ein schweres Oel und eine wässrige Flüssigkeit, welche mit Aether extrahirt nach dem Verdunsten desselben einen farblosen, nach Bromal riechenden Syrup liefert, welcher nur wenig nadelförmige Krystalle absetzt. Ein besserer Erfolg wurde durch gemässigte Einwirkung von Brom ersielt. Limpricht hat a. a. O. die Beobachtung gemacht, dass auf Zusatz von Brom zu einer wässrigen Brenzschleimsäurelösung rasche Entfärbung

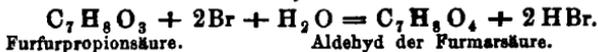
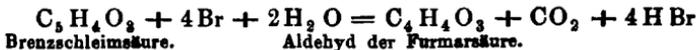
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 355.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 284.

stattfindet, so lange das Verhältniss 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Brenzschleimsäure nicht überschritten ist. Hierbei wird unter Kohlensäureentwicklung ein Körper  $C_4H_4O_3$  gebildet, den Limpricht als Aldehyd der Fumarsäure anspricht, weil derselbe beim Kochen mit Silberoxyd eine sich wie Fumarsäure verhaltende, übrigens nicht analysirte Säure liefert. Vergleicht man die Formeln der Brenzschleimsäure und der Furfurpropionsäure:



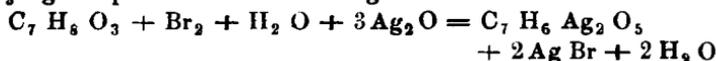
so erscheint es wahrscheinlich, dass, wenn die Kohlensäureabspaltung bei der Brenzschleimsäure von der Zerstörung der Carboxylgruppe abhängt, bei der Furfurpropionsäure keine Kohlensäure entwickelt werden würde, weil die Carboxylgruppe in derselben durch die Einschlebung zweier  $CH_2$ -Gruppe fester gebunden ist. Die Erfahrung hat dies vollkommen bestätigt und ferner gezeigt, dass die Kohlensäurebildung bei der Brenzschleimsäure nicht auf einer einfachen Abspaltung der Kohlensäure, sondern auf einer Oxydation der betreffenden Stelle beruht, da von der Furfurpropionsäure nicht 4, sondern 2 Atome Brom in der Kälte aufgenommen werden. Der sich dabei bildende Körper wird aus der, wenn nöthig mit schwefliger Säure vollständig entfärbten Flüssigkeit durch Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten er in bräunlichen Krystallen zurückbleibt, die sich beim Stehen vollständig verschmieren. Aus diesem Grunde, und weil Limpricht mit dem entsprechenden Körper  $C_4H_4O_3$  auch schlechte Erfahrungen gemacht hat, hielt ich mich mit dem Studium desselben nicht weiter auf, sondern ging sogleich einen Schritt weiter, indem der Körper ohne ihn zu isoliren, durch Oxydation mit einem Mol. Silberoxyd in eine neue Säure von der Zusammensetzung  $C_7H_8O_5$  übergeführt wurde. Hierdurch wird es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das Produkt der Einwirkung des Broms der Aldehyd dieser Säure ist und demnach die Zusammensetzung  $C_7H_8O_4$  besitzt. Die Zersetzung der Brenzschleimsäure und der Furfurpropionsäure lassen sich dann durch folgende einfache Beziehungen ausdrücken:



Furonsäure  $C_7H_8O_5$ .

**Darstellung.** 1.4 Gr. Furfurpropionsäure werden in 100 Gr. Wasser unter Erwärmen gelöst und die erkaltete, wenn nöthig filtrirte Flüssigkeit mit einer genau abgewogenen Menge von 1.6 Gr. Brom = 1 Mol. versetzt. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird sofort vorsichtig mit schwefliger Säure entfärbt und ohne Aufenthalt

in einen Kolben gegossen, in welchem sich frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberoxyd aus 11 Gr. salpetersaurem Silber = 6 Mol.  $\text{NO}_3$  Ag entsprechend der Gleichung:



befindet. Die Masse wird nun etwa  $2\frac{1}{2}$  Stunde lang bei einer Temperatur von  $65-70^\circ$  digerirt, über  $70^\circ$  tritt Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung ein. Man kann den Versuch der Oxydation am besten so verfolgen, dass man eine mit  $\text{H Cl}$  versetzte Probe mit Aether extrahirt und die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende krystallinische Masse mit concentrirter  $\text{H Cl}$  erwärmt. Anfangs tritt hierbei eine rothviolette Färbung auf, die gegen Ende beinahe ganz verschwindet. Nach Beendigung der Reaction wird die mit einer genügenden Menge  $\text{H Cl}$  versetzte Masse mit Aether extrahirt bis sich derselbe nicht mehr gelb färbt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man aus der angewendeten Menge von 1.4 Gr. Furfurpropionsäure 1 Gr. Furonsäure in gelblichen Krystallen, welche durch Behandeln mit Thierkohle in heisser, wässriger Lösung gereinigt werden können.

Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung scheidet sich die Furonsäure in farblosen, zarten Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Substanz ist in Aether schwer löslich, sie löst sich in concentrirter Salzsäure auch beim Erwärmen farblos, in concentrirter Schwefelsäure mit röthlich gelber Farbe, die beim Erhitzen in braun übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei  $180^\circ$ .

Die Zusammensetzung ist  $\text{C}_7 \text{H}_8 \text{O}_5$ , bei  $110^\circ$  getrocknet; C gef. 48.4, ber. 48.8; H gef. 5.0, ber. 4.6.

Silbersalz. Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure einen weissen Niederschlag, der sich bei Kochen mit Wasser wenig verändert.

0.2283 Gr. Substanz gaben 0.1815  $\text{CO}_2$  und 0.037  $\text{H}_2 \text{O}$ .

0.1219 Gr. Substanz gaben 0.0681 Gr. Ag.

Die Formel  $\text{C}_7 \text{H}_6 \text{Ag}_2 \text{O}_5$  verlangt:

	Berechnet.	Gefunden
C	21.76	21.68
H	1.55	1.79
Ag	55.95	55.86.

#### Hydrofuronsäure $\text{C}_7 \text{H}_{10} \text{O}_5$ .

Zur Darstellung der Hydrofuronsäure wurde Furonsäure mit Wasser und überschüssigem Natriumamalgam 20 Stunden stehen gelassen und die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether extrahirt, welcher übrigens die Säure nur sehr schwer aufnimmt. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt die Säure als eine farblose, krystallinische

Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Für die Formel  $C_7 H_{10} O_5$ : C ber. 48.27, gef. 48.4; H ber. 5.7, gef. 5.7.

Silbersalz. Das Ammoniaksalz giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser nicht unbedeutend löslich ist und sich leicht grau färbt. Ag ber. 55.67; gef. 55.23. Um eine sichere Grundlage zur theoretischen Behandlung der eben besprochenen Substanzen zu gewinnen, ist es nun zunächst nöthig, die Hydrofuronsäure weiter zu reduciren und zu sehen, ob man dadurch zur normalen Pimelinsäure gelangt, oder nicht. Ich hoffe darüber nächstens berichten zu können und verschiebe bis dahin auch die Besprechung der Constitution der Furfurolgruppe.

### 181. E. B. Buckney u. Alonzo L. Thomsen: Ueber Trichloressigsäureanhydrid.

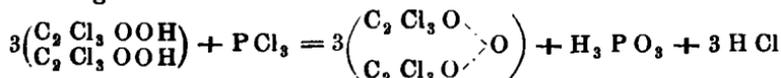
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXV.)

Bei Gelegenheit der Darstellung von Trichloracetylchlorid erhitzten wir Trichloressigsäure mit einem Ueberschusse von Phosphorchlorür zwei Tage lang in einer mit einem Kühlrohre versehenen Retorte. Neben dem Chlorid der Säure bildete sich eine Flüssigkeit von sehr hohem Siedepunkte, welche durch fractionelle Destillation gereinigt und der Analyse unterworfen wurde.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass sich das Anhydrid der Trichloressigsäure  $C_4 Cl_6 O_3 = \left. \begin{matrix} C_2 Cl_3 O \\ C_2 Cl_3 O \end{matrix} \right\} O$ , welches bisher noch nicht dargestellt worden ist, gebildet hatte.

	Theorie.		Versuch.						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$C_4$	48	15.53	15.28	15.92	15.64	—	—	—	—
$Cl_6$	213	68.94	—	—	—	68.16	68.37	68.24	68.54
$O_3$	48	15.53	—	—	—	—	—	—	—
	<u>309</u>	<u>100.00.</u>							

Das Anhydrid der Trichloressigsäure ist offenbar nach der Gleichung



entstanden, und das Phosphorchlorür hat daher einfach als wasserentziehendes Agens gewirkt.

Dass hier wirklich das Trichloressigsäureanhydrid vorlag, ergab sich ferner als eine kleine Menge der Substanz der feuchten Luft ausgesetzt wurde; es entstanden Krystalle, welche ihrem Aussehen und ihrem Schmelzpunkte nach aus Trichloressigsäurehydrat bestanden.