

353. Adolf Baeyer: Ueber das Furfurol.

III. Mittheilung.

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

(Eingegangen am 16. Juli.)

In den beiden ersten Notizen über diesen Gegenstand¹⁾ habe ich gezeigt, dass das Furfurol mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Kali erhitzt Furfuracrylsäure liefert, welche durch Reduction in Furfurpropionsäure übergeht. Die Furfurpropionsäure wurde ferner durch Oxydation mit Brom und Silberoxyd in die Furonsäure verwandelt, welche zweibasisch ist und nicht mehr zur Furfurolgruppe gehört. Diese Säure besitzt die Zusammensetzung $C_7H_8O_5$ und es lag daher zur Bestimmung ihrer Constitution zunächst die Aufgabe vor, zu untersuchen, ob sie bei der Reduction normale Pimelinsäure liefert oder nicht.

Pimelinsäure aus Furonsäure.

1 Gr. Furonsäure wurde mit 5 Gr. HJ (Siedep. 127°) und $\frac{1}{2}$ Gr. rothem Phosphor 6 Stunden lang auf 200 bis 205° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck, der Röhreninhalt wurde mit SO_2 versetzt und mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten eine krystallinische mit einem Oele durchtränkte Masse zurückblieb. Das Oel besitzt den Geruch einer fetten Säure und ist vielleicht Capronsäure, die Krystalle, aus Benzol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, zeigten die Zusammensetzung der Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$:

	Berechnet.	Gefunden.
C	52.5	52.3
H	7.5	7.8

Die Säure schmilzt bei 100° und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche wieder den Schmelzpunkt 100° zeigt. Beim stärkern Erhitzen sublimirt sie unzersetzt. In Wasser ist sie leicht löslich — bei 20° löst sich ein Theil in 24 Theilen Wasser — sie krystallisirt daraus in grossen, dünnen Tafeln. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Benzol, woraus sie beim Abkühlen in langen, feinen, concentrisch vereinigten Nadeln auskrystallisirt. In conc. Schwefelsäure ist sie farblos löslich, beim Erhitzen tritt Braunfärbung und Gasentwicklung ein. Die mit NH_3 neutralisirte Säure giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ keine Fällung, dagegen mit salpetersauerm Silber einen weissen, krystallinischen ziemlich lichtbeständigem Niederschlag von dem Silbersalz $C_7H_{10}Ag_2O_4$ (Ag gef. 57.6, ber. 57.7). Auf Zusatz von Zinkacetat scheidet sich

¹⁾ Diese Berichte X, 355 u. 695.

aus der Lösung des Ammoniaksalzes das Zinksalz in Form von rosettenartig gruppirten Nadeln ab, die in heissem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Kupferacetat liefert damit nach einigem Stehen ein in kurzen Spiessen krystallisirendes Salz, welches ebenfalls in heissem Wasser schwerer löslich ist.

Die Eigenschaften dieser Säure stimmen ganz mit denen der α -Pimelinsäure überein, welche Schorlemmer und Dale¹⁾ aus Suberon erhalten haben, mit Ausnahme einer kleinen Differenz im Schmelzpunkte, der von diesen Chemikern bei 103° gefunden wurde. Bei der Vergleichung der Substanz mit einer Probe von α -Pimelinsäure, welche ich der Güte des Hrn. Schorlemmer verdanke, hat sich denn auch herausgestellt, dass beide identisch sind. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolzen beide Substanzen in demselben Apparat genau bei derselben Temperatur, nämlich bei 100°, wobei ich bemerken möchte, dass die Bestimmung in ganz engen Capillarröhren gemacht wurde. Löslichkeit, äusseres Ansehen und Verhalten der Salze war ebenso übereinstimmend. Wenn daher die α -Pimelinsäure, wie es nach Schorlemmer sehr wahrscheinlich ist, der normalen Reihe angehört, so muss dies auch von der Furonsäure gelten, und es ist damit ein wichtiger Schritt zur Erkenntniss der Furfurolgruppe gethan.

Die Reduction der Furonsäure zu Pimelinsäure geschieht in verschiedenen Stadien.

Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$.

Erhitzt man Furonsäure mit HJ und rothem Phosphor 4 Stunden auf 160°, so erhält man eine bei 112° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Säure, welche die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_5$ besitzt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	48.3	48.5
H	5.7	5.8.

Natriumamalgam reducirt die Säure ebenfalls, indem, wie es scheint, verschiedene Zwischenprodukte und schliesslich Pimelinsäure gebildet wird. Darüber soll später berichtet werden.

Einwirkung von Barythydrat auf Furonsäure.

Erhitzt man Furonsäure mit Barytwasser zum Kochen, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher ganz die Eigenschaften des von Limpricht als Barytverbindung des Fumarsäurealdehydes beschriebenen Körpers besitzt. In der Mutterlauge findet sich eine flüchtige Fettsäure, welche dem Geruche nach Essig- oder Propionsäure sein kann. Da diese Spaltung in einem ähnlichen Sinne ver-

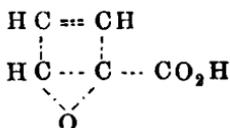
¹⁾ Diese Berichte VII, 808.

läuft, wie die der Brenzschleimsäure bei der Behandlung mit Bromwasser, so wurde sie in Anbetracht der Kostbarkeit des Materials nicht weiter verfolgt.

Ueber die Constitution der Furfurolgruppe.

Am Schlusse der zweiten Mittheilung, welche sich im Aprilheft dieser Berichte befindet, äusserte ich mich in Bezug auf die Constitution des Furfurols folgendermassen: „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.“

In dem dieser Mittheilung zu Grunde liegenden Vortrage, den ich am 26. März vor der chem. Gesellschaft gehalten, bin ich von der Formel der Brenzschleimsäure

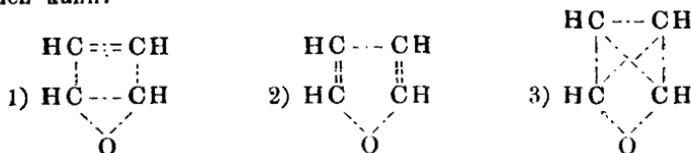


ausgegangen, habe diese Formel aber nicht publicirt, weil ich noch nicht im Besitz der zur Begründung nothwendigen Thatsache war, dass aus Furonsäure normale Pimelinsäure entsteht. Im Begriffe mein Versprechen zu erfüllen, finde ich in dem so eben erschienenen Hefte 12 eine Mittheilung von Hrn. Robert Schiff, worin er genau dieselbe Formel aufstellt. Der Grund, welcher ihn zu dieser Publication veranlasst hat, ist der Umstand, dass das acetylrte Furfurin 6 Atome Brom zu binden im Stande ist, woraus er den Schluss zieht, dass jede Gruppe „Furfur“ sich zweier Atome Brom bemächtigt hat, und dass demnach diese Gruppe eine doppelte Bindung enthalte. Ich muss gestehen, dass ich diesen Schluss etwas kühn finde, da noch gar nicht nachgewiesen ist, dass das Furfurin die Gruppe „Furfur“ in unverändertem Zustande enthält, da ferner der Einfluss des Stickstoffs nicht berücksichtigt ist und endlich die Substanz selbst in keiner Weise untersucht ist. Was die Additionsfähigkeit der Furfurolgruppe betrifft, so liegt ja auch schon ein Beispiel vor, dass ist das Chloradditionsprodukt des Brenzschleimsäureäthers von Malaguti, welches aber nicht zwei sondern 4 Atome Chlor enthält.

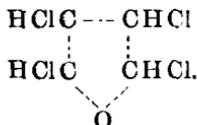
In Bezug auf die Nomenclatur habe ich bei der Benennung der Furfuracrylsäure die Gruppe $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ mit dem Namen „Furfur“ bezeichnet. Es stimmt das zwar nicht mit der Namenbildung des Furfuramids überein, dürfte sich aber doch der Kürze halber empfehlen, indem man in zweifelhaften Fällen diese Gruppe „Furfuryl“ nennen

könnte. Das allen Derivaten zu Grunde liegende Tetraphenol Limpricht's schlage ich vor „Furfuran“ zu nennen, da einerseits der alte Name unrichtige Vorstellungen über das Verhalten der Substanz erweckt und andererseits die dem Benzol entsprechende Endung „ol“ schon von dem Aldehyd in Anspruch genommen wird, den man nicht wohl umtaufen kann.

Was die Stellung des Sauerstoffs im Furfuran betrifft, so hat man zwar bisher keine einzige Reaction, welche darüber einen directen Aufschluss giebt, man kann indessen aus dem vorliegenden Material die möglichen Fälle auf eine geringe Zahl beschränken. Das Furfuran wird von Natrium nicht angegriffen, durch Natriumamalgam nicht reducirt, dagegen durch Säuren leicht verharzt und ebenso verhält sich das Furfurbutylen. Es fallen hierdurch fort die Aldehyd-, Keton-, Alkohol- und gewöhnliche Aethergruppe, und es bleibt von bekannten Formen wohl nur die des Aethylenoxyds übrig. Möglicher Weise liegt hier aber noch eine andere unbekannt Form vor, z. B. die des Vinyläthers $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{OCH} = \text{CH}_2$, denn wenn der Alkohol auch nicht existirt und sich in Aldehyd umlagert, so ist doch die Existenz des Aethers sehr gut möglich. Die erste Annahme führt zu der Formel 1), die zweite zu der Formel 2), welche auch in 3) umgewandelt werden kann:



Alle 3 Formeln, wobei ich bemerken will, dass ich die zweite im Jahre 1870¹⁾ vorgeschlagen habe, stimmen mit der Angabe Malaguti's überein, dass der Brenzschleimsäureäther 4 Atome Chlor zu binden vermag und alle 3 führen zu derselben Chlorverbindung:

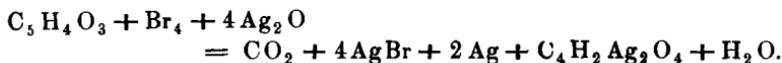


Sucht man nun Thatsachen auf, welche geeignet sind, die Richtigkeit dieser Ansichten zu prüfen, so bietet sich zuerst die von Limpricht entdeckte Bildung von Cumarsäure bei der Oxydation der Brenzschleimsäure dar. Limpricht hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von wässrigem Brom auf Brenzschleimsäure 4 At. Brom verbraucht werden, indem CO_2 und ein Körper $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ entsteht:



¹⁾ Diese Berichte III. 517.

Beim Eindampfen der bromwasserstoffhaltigen Mutterlauge erhielt er Fumarsäure, ebenso beim Behandeln der Substanz $C_4H_4O_3$ mit Silberoxyd, wegen Mangels an Material wurde aber die auf letzterem Wege erhaltene Säure nicht analysirt. Ich habe deshalb diesen Versuch wiederholt. 1 Theil Brenzschleimsäure in 100 Th. Wasser gelöst wurde mit 2 Th. in Wasser gelöstem Brom versetzt, der geringe Ueberschuss von Br mit SO_2 weggenommen, und die Flüssigkeit mit dem aus 16 Th. salpetersaurem Silber gewonnenen Silberoxyd versetzt, entsprechend der Gleichung:

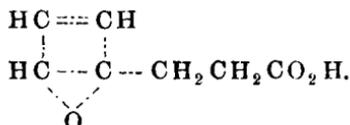


Beim Erwärmen im Wasserbade auf 40^0 bis 60^0 trat Kohlensäureentwicklung ein, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether wurde ein eigenthümlich riechendes Oel erhalten, welches Fumarsäurekrystalle absetzte. Beim Erhitzen der ursprünglichen Masse auf 90^0 trat stärkere Kohlensäureentwicklung ein und es wurde mehr Fumarsäure erhalten, immerhin im Verhältnis aber wenig. Die mit Thierkohle gereinigte Fumarsäure lieferte ein Silbersalz, welches 65.2 pCt. Ag enthielt, während die Berechnung 65.4 pCt. Ag erfordert. Man sieht hieraus, dass die Reaction nicht ganz glatt verläuft, und sie bedarf noch eines eingehenderen Studiums. Ein weiterer Umstand, welcher Bedenken gegen die Annahme, der Körper sei der Aldehyd der Fumarsäure, erregen kann, ist die Bildung der Mukobromsäure von Schmelz und Beilstein. Da die Fumarsäure in wässriger Lösung durch Brom beim Erhitzen auf dem Wasserbade in wenigen Minuten in Bibrombernsteinsäure verwandelt wird, sollte man glauben, der Aldehyd der Fumarsäure würde unter diesen Umständen den Aldehyd der Bibrombernsteinsäure geben. Der Körper $C_4H_4O_3$ liefert aber nicht ein Additions-, sondern ein Substitutionsprodukt, die Mukobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$. Abgesehen von diesen Punkten kann man nun weiter fortfahren: Brenzschleimsäure giebt bei der Spaltung Fumarsäure, diese Spaltung findet an der sauerstoffhaltigen Stelle statt, folglich ist diejenige Formel, welche am einfachsten ohne Verschiebung der Kohlenstoffatome diesen Vorgang erklärt, die unter 1) angeführte.

Nimmt man diese Formel für das Furfuran an, so bleibt noch die Stellung der Seitenkette zu ermitteln, da dieselbe, wie man leicht sieht, an zwei verschiedenen Orten eingefügt werden kann. Hierfür kann die Furfurpropionsäure die nöthigen Thatsachen liefern, da bei der Oxydation derselben die Seitenkette nicht abgespalten wird, wie es bei der Brenzschleimsäure der Fall ist.

Furfurpropionsäure braucht 2 Atome Brom um in einen aldehydartigen Körper überzugehen, dieser wird durch 1 Ag_2O in eine Säure übergeführt. Nehmen wir nun an, dass die Seitenkette an dem mit

Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom des Furfurans steht, so ergibt sich folgende Formel für die Furfurpropionsäure:



Zur Bildung des Aldehyds ist ein Sauerstoffatom erforderlich, das schon vorhandene bildet mit dem einen Kohlenstoffatom eine Aldehydgruppe, das hinzutretende giebt unter Sprengung der Kohlenstoffverbindung eine Ketongruppe, welche mit der Seitenkette verbunden bleibt und man bekommt danach als Formel des Aldehydes der Fumarsäure den Ausdruck:



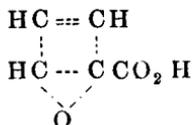
Der Aldehyd geht durch 1 Sauerstoffatom in die Säure über:



Die Furonsäure enthielte demnach eine wasserstoffärmere, der Fumarsäure entsprechende und eine Ketongruppe. Bei der Reduction würden daraus drei intermediäre Produkte entstehen müssen und als Endprodukt normale Pimelinsäure:



Das letztere ist bewiesen, die 3 intermediären Verbindungen sind dagegen noch nicht hinreichend untersucht. Da hierdurch die Stellung der Seitenkette bestimmt ist, so giebt sich als Formel der Brenzschleimsäure:



Der Unterschied in der Einwirkung des Broms auf die Brenzschleimsäure ergibt sich schon durch die zur Oxydation nöthige Menge, es sind nämlich nicht 2 Atome, wie bei der Furfurpropionsäure, sondern 4 Atome nöthig, die Kohlensäuregruppe wird nicht allein abgespalten, sondern es wird auch die Anheftungstelle oxydirt, wie man leicht durch Vergleichung der beiden aldehydartigen Substanzen sieht:

Aldehyd der Furonsäure



Aldehyd der Fumarsäure.

Die obigen Betrachtungen sind übrigens in meinen Augen nur ein vorläufiger Versuch, und es wird noch einiger Arbeit bedürfen,

ehe man sich mit Sicherheit auf diesem schwierigen Gebiete bewegen kann.

Hrn. J. Burkhardt sage ich endlich für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen besten Dank.

354. Adolf Baeyer u. P. Tönnies: Ueber Furfurangelikasäure und Furfurbutylen.

Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bekanntlich hat Perkin seine schönen Versuche über die Condensation aromatischer Aldehyde mit Essigsäureanhydrid auch auf die Propion- und Buttersäure ausgedehnt und dabei entsprechende Resultate erhalten. Das Furfurol verhält sich nun genau ebenso.

Furfurangelikasäure.

Furfurol, normales Buttersäureanhydrid und buttersaures Natron wurden 12 Stunden lang in einem offenen Gefäß allmählig von 100° bis auf 180° erwärmt. Die so gewonnene Masse löst sich leicht in heisser Sodalösung, aus welcher Schwefelsäure noch braun gefärbte Furfurangelikasäure in reichlicher Menge ausscheidet. Nach dem Behandeln mit Thierkohle scheidet sich diese Substanz aus heissem Wasser in farblosen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche bei 87—88° schmelzen.

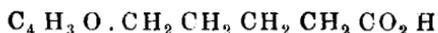
Die Formel $C_9 H_{10} O_3$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	65.06	65.35
H	6.0	5.9.

Die Constitution der Säure ist folgende:



Natriumamalgam reducirt dieselbe leicht zu normaler Furfurvaleriansäure:



ein farbloses Oel, welches mit Silberoxyd behandelt, eine krystallisirte Säure liefert.

Furfurbutylen.

Isobuttersäureanhydrid verhält sich beim Erhitzen mit Furfurol und isobuttersaurem Kali auffallender Weise ganz anders als normales Anhydrid, indem schon bei sehr niedriger Temperatur Kohlensäureabspaltung eintritt. Die Reaction beginnt schon bei 70° unter Entwicklung von Kohlensäure, bei gesteigerter Temperatur wird sie energischer, in-