

fällt, im Wasserstoffgase aber partiell zu Metall reducirt wird. Es ist uns indessen jetzt gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die Verbindung sich ohne Veränderung vergasen lässt, und wir hoffen daher, über ihre Molekulargrösse bald Positives mittheilen zu können.

Zürich, Juni 1879.

291. Paul Toennies: Ueberführung der Furfurangelikasäure in Azelainsäure.

[Mith. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 14. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Baeyer ¹⁾ mitgetheilt, dass das Anhydrid der normalen Buttersäure sich ebenso wie das Essigsäureanhydrid mit Furfurol condensirt und dabei eine Säure $C_9H_{10}O_3$ liefert, welche Furfurangelikasäure genannt worden ist.

Ich habe nun diese Säure, in derselben Weise wie Baeyer ²⁾ die Furfuracrylsäure in Pimelinsäure übergeführt hat, durch vollständige Reduction in Azelainsäure verwandelt.

Normale Furfurvaleriansäure, $C_9H_{12}O_3$.

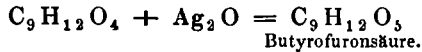
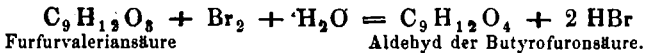
Behandelt man Furfurangelikasäure, deren Darstellung bereits a. a. O. mitgetheilt wurde, mit Natriumamalgam, so nimmt sie zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in Furfurvaleriansäure von der Zusammensetzung $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Säure ist ein farbloses, unzersetzt destillirendes Oel von unangenehmem Geruche. Das Silbersalz enthält 39.2 pCt. Ag; ber. 39.3 pCt.

Butyrofuronsäure, $C_9H_{12}O_3$.

In den so eben angeführten Abhandlungen hat Baeyer gezeigt, dass man die Furfurangruppe in der Furfurpropionsäure durch Bromwasser sprengen und den so entstehenden aldehydartigen Körper durch Behandlung mit Silberoxyd in eine sehr beständige zweibasische Säure, die Furonsäure, verwandeln kann. Die Furfurvaleriansäure verhält sich nun gegen Brom und Silberoxyd genau ebenso und liefert eine mit der Furonsäure homologe Säure, welche ich um die Art ihrer Entstehung anzudeuten Butyrofuronsäure nennen will. Die Betrachtungen, welche man auf Grund des vorliegenden Materials über diesen Vorgang anstellen kann, sind schon in den citirten Abhandlungen Baeyer's ausgesprochen, ich verweise daher in dieser Beziehung darauf und stelle hier nur die Formeln zusammen:

¹⁾ Diese Berichte X, 1364.

²⁾ Ebendasselbst X, 355, 695, 1358.



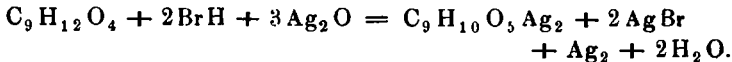
Die Furonsäure hat nach Baeyer die Formel:



die Butyrofuronsäure würde daher folgende Constitution besitzen:



Die Darstellung der Butyronsäure geschieht folgendermassen. 1.5 bis 2 g der Furfurvaleriansäure werden durch heftiges Schütteln in etwa 300 g Wasser vertheilt, und unter fortwährendem Schütteln die genau abgewogene Menge Brom (ein Molekül) in Form von Bromwasser zugegeben. Die Flüssigkeit wird sodann ohne Verzug in einen Kolben gegossen, in dem sich frisch gefälltes Silberoxyd von sechs Molekülen Silbernitrat befindet, entsprechend der Gleichung:



Der Kolben wird etwa 2 Stunden lang, unter fortwährendem Umschütteln, auf 35—40° C. erwärmt. Man erkennt das Ende der Reaction an eintretender Gelbfärbung; eine herausgenommene, mit Salzsäure versetzte und mit Aether extrahirte Probe, krystallisirt nach dem Verdunsten des Aethers. Man versetzt nun mit Salzsäure und extrahirt mehrmals mit Aether, nach dessen Verdunsten die Butyrofuronsäure als krystallinische Masse zurückbleibt. Die Zusammensetzung ist $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	54	54
H	5.8	6.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether; sie schmilzt bei 140—142° C. unter vorheriger Erweichung. Durch Natriumamalgam wird sie leicht reducirt und wie aus ihrer Formel hervorgeht, können dabei zwei Säuren entstehen nämlich:

- 1) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2$
 $\quad\quad\quad = \text{CO}_2\text{HCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H},$
- 2) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2$
 $\quad\quad\quad = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}.$

Behandelt man die Butyrofuronsäure 4 bis 6 Stunden mit Natriumamalgam bis reichliche Wasserstoffentwicklung stattfindet und extrahirt die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit mit Aether, so erhält man beim Verdunsten desselben eine weiche, unendlich krystallinische Masse, welche zur weiteren Reinigung mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt wurde. Hierbei schied sich ein unlösliches

Silbersalz aus, das sorgfältig gewaschen wurde und beim Glühen 51.76 pCt. Silber hinterliess. Die Formel



verlangt 51.9 pCt. Ag. In dem Waschwasser befand sich ein schon in kaltem Wasser ziemlich lösliches Silbersalz, das sich am Lichte schnell zersetzte. Demselben würde hiernach die in Gleichung 2) aufgestellte Formel zukommen und seine Löslichkeit durch die Anwesenheit der Alkoholgruppe bedingt sein. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde dies Zwischenglied nicht weiter untersucht, sondern direct zur völligen Reduction der Butyrofuronsäure zur Azelainsäure geschritten.

Azelainsäure.

Zur Darstellung derselben werden 1 g Furonsäure mit 7 bis 8 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° C. und $\frac{1}{2}$ g rothen Phosphors 6 Stunden lang auf 195—200° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich starker Druck, der Inhalt der Röhren wurde mit Schwefligsäure entfärbt und mit wenig kochendem Wasser aufgenommen. Nach einigem Stehen krystallisirte die Azelainsäure in weissen Flocken aus, die aus Chloroform in feinen Nadeln anschossen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57.2	57.4
H	8.6	8.5.

Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei mehreren Bestimmungen bei 117—118° C. Die bisher bekannten Azelainsäuren schmelzen bei 106° und sind verschieden von der meinigen, welche die normale Säure zu sein scheint, da Baeyer aus der Furfuracrylsäure die normale Pimelinsäure erhalten hat.

295. Paul Toennies: Ueber die Beziehungen der Dibrombrenzschleimsäure zur Mukobromsäure.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Brenzschleimsäure giebt nach Limpricht's Angaben, mit Bromwasser behandelt, den sogenannten Fumarsäurealdehyd:



Da nun die Mukobromsäure, $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{Br}_2 \text{O}_3$, die Zusammensetzung eines solchen zweifach gebromten Fumarsäurealdehydes besitzt, so musste es vom theoretischen Standpunkte aus wahrscheinlich sein, dass die Dibrombrenzschleimsäure bei der gleichen Behandlung mit Brom Mukobromsäure liefern würde. Obgleich nun die Dibrombrenzschleimsäure durch Bromwasser in ähnlicher Weise wie die Brenz-