

Die beiden Kohlenwasserstoffe Propan und Propylen sind nicht als Grundlage bei der obigen Untersuchung benutzt worden, werden aber ebenfalls durch die Formel befriedigt. Die Abweichungen, welche zwischen den berechneten und gefundenen Werthen sich herausstellen, wie 950° für Propan, sind fast verschwindend, mit der Verbrennungswärme der Körper verglichen; für Propan beträgt sie 2 pro Mille. In einer besonderen Mittheilung werde ich die Bedeutung der obigen Formel für die Theorie der Kohlenwasserstoffe besprechen.

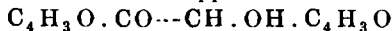
Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1880.

### 330. Emil Fischer: Ueber das Furfurol.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 1. Juli.)

Die Aehnlichkeit des Furfurols mit dem Bittermandelöl in den Reaktionen der Aldehydgruppe tritt am auffallendsten bei ihren Ammoniakderivaten zum Vorschein. Beide Verbindungen liefern im Gegensatz zu den meisten Aldehyden der Fettreihe mit Ammoniak direkt die sauerstofffreien Hydramide, das Hydrobenzamid und Furfuramid, welche weiter unter denselben Bedingungen eine ganz analoge Umwandlung in das isomere Amarin resp. Furfurin erfahren. Die Constitution dieser letzten Basen ist zwar noch nicht vollständig aufgeklärt, indessen kann man für das Amarin schon jetzt auf Grund seiner Beziehungen zum Lophin<sup>1)</sup> mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass dasselbe ein Derivat des Dibenzyls oder Stilbens ist und dass mithin seine Bildung aus dem Hydrobenzamid in ähnlicher Weise erfolgt, wie die Umwandlung des Bittermandelöls in Benzoin.

Da dieselbe Betrachtung mit gleichem Rechte auf die Entstehung des Furfurins übertragen werden kann, so durfte man mit Rücksicht auf den glatten Verlauf dieser Reaktion weiter erwarten, dass das Furfurol selbst auch die Benzoinbildung zeigen werde. Dies ist in der That der Fall. Das Furfurol wird genau unter denselben Bedingungen, wie der Benzaldehyd, durch Cyankalium in eine feste, polymere Verbindung verwandelt, welche nach ihrem gesammten Verhalten als das Benzoin dieser Gruppe von der Formel



betrachtet werden muss und der Ausgangspunkt für die Gewinnung einer ganzen Reihe beständiger und schön krystallisirender Furfurolabkömmlinge ist.

Durch eine weitere Verallgemeinerung dieser Reaktion ist es mir ferner gelungen, ein gemischtes Benzoin von der Formel:



<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XIII, 706.

zu gewinnen, welches zugleich die Phenyl- und Furfurgruppe enthält und aus einem Gemenge von Furfurol und Bittermandelöl durch Einwirkung von Cyankalium entsteht.

Was die Nomenklatur dieser Verbindungen betrifft, so scheint es mir zweckmässig dieselbe dem Worte Benzoïn nachzubilden.

Ich bezeichne deshalb die erste derselben als „Furoïn“ und die zweite als „Benzfuroïn“, indem ich an Stelle des Wortes „Furfur“ der Kürze halber, und um eine Verwechslung mit Furfurin zu vermeiden die Sylbe „Fur“ setze, was bei dieser ganz empirischen Bezeichnungsweise wohl gestattet sein mag.

#### Furoïn.

Zur Darstellung des Furoïns hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt, welches im Wesentlichen mit der von Zincke<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift für die Gewinnung des Benzoïns übereinstimmt. 40 Theile Furfurol werden in 30 Theilen Alkohol und 80 Theilen Wasser gelöst und unter Zusatz von 4 Theilen Cyankalium (95 pCt.)  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich rothbraun und scheidet beim Erkalten eine röthlich gefärbte Krystallmasse ab. Letztere wird nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser zur Entfernung der rothgefärbten, harzigen Produkte wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols angerührt und jedesmal durch sorgfältiges Absaugen von der dunkelgefärbten Mutterlauge befreit.

Es bleibt schliesslich eine schwach gelb gefärbte Masse, welche nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier in wenig heissem Toluol gelöst wird. Versetzt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich das Furoïn beim Erkalten fast vollständig als wenig gefärbte Krystallmasse ab. Die letzten Spuren von Farbstoff werden erst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel entfernt. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren ungefähr 25 pCt. des angewandten Furfurols. Zur Analyse wurde ein Präparat verwandt, welches im Kohlensäurestrom destillirt und nochmals aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol umkrystallisirt war.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$
C	62.89 pCt.	62.5 pCt.
H	4.26 -	4.16 - .

Das Furoïn schmilzt bei 135°, mithin nur 1° höher, als das Benzoïn. In heissem Toluol ist die Verbindung leicht löslich; schwieriger wird sie von Alkohol und Aether aufgenommen. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich in feinen Prismen ab. Von heissem Wasser wird sie in der Wärme in beträchtlicher Menge gelöst. Bei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 150.

Abschluss der Luft ist sie unzersetzt flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv blaugrüner Farbe, welche beim längeren Stehen, oder rascher beim Erwärmen in Brauroth übergeht. Concentrirte Salzsäure und Jodwasserstoffsäure zersetzen sie in der Wärme unter Bildung harziger, dunkelgefärbter Produkte. In alkoholischer Lösung wird sie durch Zinkstaub und verdünnte Salzsäure rasch angegriffen und es entsteht ein aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt. Essigsäureanhydrid verwandelt das Furoin in den Essigäther  $C_{10}H_7O_4$  ( $C_2H_3O$ ).

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird 1 Theil Furoin mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Verdampft man dieselbe zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure mit Alkohol auf dem Wasserbade, so bleibt ein öliger, dunkelgefärbter Rückstand, welcher in der Kälte krystallinisch erstarrt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Der Verbindung haftet hartnäckig ein braungelber Farbstoff an, welcher sich vollständig nur durch Behandlung der heissen, wässrigen Lösung mit Thierkohle entfernen lässt. Hierbei geht jedoch leider stets eine beträchtliche Menge der Acetylverbindung selbst in die Thierkohle über, so dass dieses Reinigungsverfahren mit bedeutenden Verlusten verbunden ist. Die rein weisse Verbindung hat denselben Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ , wie das Acetylbenzoin. Zur Analyse diente ein Produkt, welchem noch kleine Mengen des gelben Farbstoffs beige-mengt waren, wodurch wahrscheinlich die Differenz des gefundenen und berechneten Kohlenstoffgehaltes veranlasst wurde.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$
C	62.0 pCt.	61.54 pCt.
H	4.16 -	4.27 -

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung zersetzt unter Freiwerden von Essigsäure.

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Furoins gegen Alkalien. Von wässriger oder alkoholischer Natronlauge wird dasselbe leicht gelöst, wobei die Flüssigkeit eine äusserst intensive, im durchfallenden Lichte tief dunkelrothe, im auffallenden Lichte blaugrüne Farbe annimmt. Bei Zutritt der Luft verschwindet diese Färbung rasch, indem das Furoin oxydirt wird. Als Hauptprodukt dieses Oxydationsvorganges entsteht unter gewissen Bedingungen das dem Benzil entsprechende Doppelketon  $C_4H_3O \cdot CO \cdots CO \cdot C_4H_3O$ , welches ich als Furul bezeichne.

## Furil.

Fast quantitativ erhält man diese schön krystallisirende Verbindung in folgender Weise: 1 Theil Furoïn wird in 12 Theilen Alkohol heiss gelöst und die beim Erkalten abgeschiedene, feine Krystallmasse durch Zusatz von möglichst wenig Natronlauge abermals in Lösung gebracht.

Die so erhaltene, prachtvoll gefärbte Flüssigkeit versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet durch dieselbe unter häufigem Schütteln einen kräftigen Luftstrom, bis die Farbe des Furoïns gänzlich verschwunden und in ein schmutziges Braun übergegangen ist.

Der grösste Theil des gebildeten Furils scheidet sich direkt in feinen Nadeln ab; den Rest fällt man nach beendigter Oxydation durch weiteren Zusatz von Wasser. Das so erhaltene, grünlich gefärbte Rohprodukt wird filtrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande bildet das Furil prachtvolle, goldgelbe Nadeln von der Formel  $C_{10}H_6O_4$ .

	Gefunden	Berechnet
C	63.1 pCt.	63.1 pCt.
H	3.1 -	3.1 -

Die Verbindung schmilzt bei 162°, ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Von Chloroform wird sie sehr leicht, von heissem Alkohol etwas schwerer aufgenommen; durch concentrirte Salzsäure wird sie ebenso wie das Furoïn leicht zersetzt, rauchende Salpetersäure löst die Substanz ohne Gasentwicklung, und es entsteht eine in Wasser leicht lösliche Verbindung, welche durch Aether extrahirt wird. Schüttelt man die kalte, alkoholische Lösung mit Natriumamalgam, so tritt zunächst die prachtvolle Farbe des Furoïns auf; bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels verschwindet dieselbe wieder, weil das Furoïn unter diesen Umständen selbst weiter verändert wird.

Eine interessante Zersetzung erleidet das Furil durch Alkalien. In concentrirter, wässriger Kalilauge (1 : 2) löst es sich beim kurzen Kochen mit braunrother Farbe. Neutralisirt man diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser vorsichtig mit Schwefelsäure, so lässt sich durch Aether eine Substanz extrahiren, welche den Charakter einer Säure zeigt und höchst wahrscheinlich der Benzilsäure analog zusammengesetzt ist. Die Verbindung ist durch eine auffallende Unbeständigkeit ausgezeichnet. Beim Verdampfen des Aethers bleibt sie als wenig gefärbtes, dickes Oel zurück, welches anfangs in Aether und Alkalien vollständig löslich ist, dagegen schon nach kurzer Zeit eine merkwürdige, spontane Zersetzung erleidet. Ohne weitere,

auffällige Erscheinungen verwandelt sich das Oel bei gewöhnlicher Temperatur in eine schwarze, feste Masse, welche in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und ein jedenfalls sehr complicirtes Condensationsprodukt zu sein scheint.

Von Chlor und Brom wird das Futil in Chloroformlösung selbst beim Kochen nicht angegriffen. Trägt man dagegen die trockne Verbindung in einen grossen Ueberschuss von reinem Brom ein, so löst sie sich leicht auf und es entsteht ein Additionsprodukt von der Formel  $C_{10}H_6O_4Br_8$ .

#### Futiloktobromid.

1 Theil Futil wird in etwa 40 Theilen gut gekühltem Brom, welches durch Destillation über Quecksilberoxyd gereinigt ist, gelöst. Es findet dabei eine nur unbedeutende Entwicklung von Bromwasserstoff statt und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Theil des Additionsproduktes in Krystallen ab. Verdampft man das überschüssige Brom auf dem Wasserbade, so bleibt die Hauptmenge des Oktobromids als dicke Krystallmasse zurück, welche durch Ausziehen mit Alkohol von überschüssigem Brom und den secundären Reaktionsprodukten leicht befreit werden kann. Das Oktobromid ist in Alkohol ausserordentlich schwer löslich. Etwas leichter wird dasselbe von siedendem Chloroform aufgenommen. Verdampft man eine solche Lösung, so scheidet sich ein nur kleiner Theil des Oktobromids wiederum in schwach gelben, körnigen Krystallen ab, während die Hauptmenge unter Freiwerden von Brom zersetzt wird. Umkrystallisiren der Substanz ist aus diesem Grunde nicht ratsam und es wurde deshalb auch für die Analyse direkt das mit Alkohol und Aether sorgfältig gewaschene Rohprodukt verwandt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Br_8O_4$
C	14.9 pCt.	14.46 pCt.
H	0.75 -	0.72 -
Br	77.78 -	77.1 -

Beim Erhitzen über  $150^{\circ}$  färbt sich die Verbindung rothbraun und schmilzt gegen  $185^{\circ}$  unter vollständiger Zersetzung, wobei grosse Mengen von Brom und Bromwasserstoffsäure entweichen. Als Rückstand bleibt eine dunkel gefärbte, in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse. Dieselbe enthält zwei gut krystallisirende Verbindungen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Die eine derselben besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_4Br_2O_4$  und die Eigenschaften eines substituirten Futils.

#### Dibromfutil.

Zur Darstellung dieser Substanz erhitzt man das Oktobromid im Oelbade auf  $180 - 190^{\circ}$ , wobei man zweckmässig die gasförmigen

Zersetzungsprodukte durch einen stetigen Kohlensäurestrom entfernt. Die Operation wird unterbrochen, sobald die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure sehr schwach geworden ist. Den dunkel gefärbten Rückstand löst man in viel siedendem Alkohol und behandelt die braune Flüssigkeit in der Wärme mit Thierkohle. Aus dem gelb gefärbten Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Dibromfural zum grössten Theile in goldgelben Blättchen ab, welche bei  $183 - 184^{\circ}$  schmelzen, unzersetzt sublimiren und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_4Br_2O_4$
C	34.66	—	34.48 pCt.
H	1.45	—	1.15 -
Br	46.6	46.7	45.98 - .

Das zweite Zersetzungsprodukt des Furaloktobromids findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen und bleibt beim Verdampfen derselben als krystallinische Masse zurück. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin wird dasselbe in gelben, glänzenden Blättchen erhalten, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt gegen  $110^{\circ}$ .

Kocht man dieselbe in wässriger, alkoholischer Lösung mit Silberoxyd, so entsteht das Silbersalz einer farblosen Säure, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt.

#### Benzfuroïn.

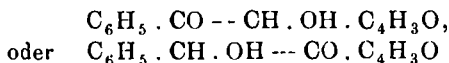
Diese Verbindung entsteht als Hauptprodukt neben kleineren Mengen von Benzoïn und Furoïn, wenn man ein Gemisch von 18 Theilen Furfural, 20 Theilen Bittermandelöl, 60 Theile Alkohol und 80 Theilen Wasser mit 4 Theilen Cyankalium 15 — 20 Minuten am Rückflusskühler kocht. Die dunkelrothe Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Wasser eine braungelbe, krystallinische Masse ab, welche zunächst durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol von den gefärbten, harzigen Beimengungen befreit wird. Die so erhaltene, schwach gelb gefärbte Krystallmasse ist ein Gemenge des Benzfuroïns mit kleineren Quantitäten von Benzoïn. Zur Entfernung des letzteren wurde dieselbe der Reihe nach aus heissem Wasser, zweimal aus Benzol und zum Schluss aus Alkohol umkrystallisirt. Die letzte Krystallisation zeigte den Schmelzpunkt  $137 - 139^{\circ}$  und gab bei der Analyse Zahlen, welche scharf auf die Formel  $C_{12}H_{10}O_3$  stimmen:

	Gefunden	Berechnet
C	71.1 pCt.	71.28 pCt.
H	5.1 -	4.95 - .

In seinen Eigenschaften steht das Benzfuroïn in der Mitte zwischen Benzoïn und Furoïn. Von ersterem unterscheidet es sich

durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und sein Verhalten gegen Alkalien; von letzterem durch seine grössere Beständigkeit gegen oxydirende Agentien. In alkoholischem Kali löst es sich mit dunkelrother Farbe, welche im auffallenden Lichte nur ganz schwach dem beim Furoin so intensiven, blaugrünen Reflex zeigt.

Was seine Constitution betrifft, so muss die Wahl zwischen den beiden Formeln



vorläufig unentschieden bleiben. Möglicherweise entstehen beide Isomeren gleichzeitig, worüber das weitere Studium des Vorganges Aufklärung geben wird.

Die Gewinnung des Furoins und Benzfuroins zeigt, dass die Benzoinbildung eine viel allgemeinere Reaction ist, als man bisher anzunehmen Grund hatte. Ich beabsichtige dieselbe auf eine grössere Anzahl von aromatischen und fetten Aldehyden auszudehnen.

Schliesslich sage ich Hrn. Magnus Roesler für seine eifrige Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

### 331. A. Ladenburg: Nachtrag zum Homatropin.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Seit meiner letzten Veröffentlichung (diese Berichte XIII, 1081) ist es Herrn E. Merck in Darmstadt, welcher die Herstellung von Homatropin im Grossen durchgeführt hat, gelungen dieses Alkaloid im krystallinischen Zustand zu erhalten. Er hat mir davon freundlichst eine Probe gesandt und es ist mir dann leicht geworden, auch mein Präparat von Homatropin in Krystalle zu verwandeln. Dieselben wurden aus absolutem Aether umkrystallisirt und so in deutlich ausgebildeten, glashellen Prismen gewonnen, mit deren krystallographischer Bestimmung mein College Herr Prof. von Lasaulx beschäftigt ist. Der Schmelzpunkt des Homatropins liegt bei 95.5 bis 98.5°. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	Gefunden
C	69.81 pCt.	69.25 pCt.
H	7.63 -	7.79 -

Obgleich die Base in Wasser nicht leicht löslich ist, so ist sie doch hygroscopisch und selbst zerfliesslich, und dies mag der Grund der nicht sehr genauen Kohlenstoffbestimmung sein.