

Zur Bestimmung des Titans wurde die Substanz mit Wasser zersetzt. Darauf wurde das Wasser zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt, bis alles Titansäurehydrat ausgefallen war. Letzteres wurde filtrirt, gegläht und als Titansäure gewogen.

I. 0.1613 g Substanz gaben 0.0288 g  $\text{TiO}_2$ .

II. 0.3148 g Substanz gaben 0.0566 g  $\text{TiO}_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ti	10.96	10.92	10.99 pCt.

Nach der Zersetzung mit Wasser gaben bei der Chlorbestimmung:

I. 0.1752 g Substanz 0.0565 g  $\text{AgCl}$ .

II. 0.2805 g Substanz 0.0832 g  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	7.71	7.97	7.33 pCt.

Versuche, durch Einwirkung von Titanchlorid auf Zinkäthyl eine dem Siliciumteträthyl entsprechende Titanverbindung herzustellen, führten unter mannigfaltig abgeänderten Bedingungen nicht zum Ziele; es entwickelten sich dabei stets stark leuchtende Gase unter Abscheidung von Reductionsproducten des Titanchlorids.

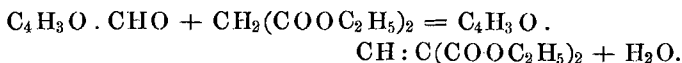
Königliches Polytechnikum Dresden.

Laboratorium von Prof. Hempel.

### 191. W. Marckwald: Ueber die Furfuralmalonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die mehrfach untersuchte Reaction der Aldehyde mit Malonsäureäther unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel, die zur Bildung ungesättigter Homologen der Malonsäure führt, war bisher noch nicht auf das Furfurol ausgedehnt worden. Es stand zu erwarten, dass sich auch hier die Reaction im Sinne folgender Gleichung vollziehen würde:



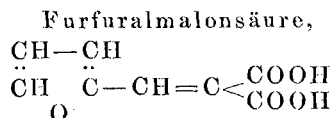
In der That geht unter geeigneten Bedingungen die Condensation leicht und glatt von statten.

Furfuralmalonsäurediäthylester,  $C_4H_3O \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$ .

Es wurden äquimolekulare Mengen von Furfurol und Malonsäureester mit dem anderthalbfachen der theoretisch nöthigen Menge Essigsäureanhydrid einen Tag lang im Oelbade zum lebhaften Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Sodalösung neutralisirt, worauf das ungelöst gebliebene dunkle Oel mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Entwässern der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers, hinterblieb ein dickflüssiges Oel, das zuletzt unter geringer Zersetzung, bei  $293^0$  überdestillirte. Das Destillat stellt ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel von ätherischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar. In Wasser unlöslich, ist es mit Alkohol und allen mit diesem mischbaren Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischbar. In einem Kältegemisch nimmt es, ohne zu erstarren, eine harzartige Consistenz an.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_5$	Gefunden
C	60.15	60.14 pCt.
H	5.90	6.08 »
O	33.60	— »

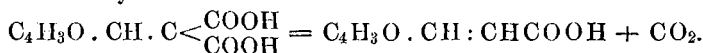
Es lag demnach der erwartete Furfuralmalonsäurediäthylester vor.



Wird der ebenbeschriebene Ester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali einige Zeit gekocht, so bildet sich das Kaliumsalz der Furfuralmalonsäure. Die freie Säure erhält man, wenn man die alkoholische Lösung des Salzes mit Wasser versetzt, ansäuert und mit Aether mehrmals ausschüttelt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt die Säure beim Verdunsten aus, und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig völlig rein. Sie stellt so derbe Prismen dar, die sich in Wasser und Aether ziemlich leicht, in heissem Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Ligroin und Chloroform gar nicht lösen. Die Säure schmilzt bei  $187^0$  unter Zersetzung:

	Berechnet für $C_8H_6O_5$	Gefunden
C	52.76	52.56 pCt.
H	3.30	3.53 »
O	43.94	— »

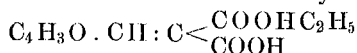
Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Säure analog der Malonsäure und allen ihren homologen fast glatt in Kohlensäure und Furfuracrylsäure:



Ihre Salze, auch die der Schwermetalle sind meist leicht löslich. Das Silbersalz indessen fällt aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, käsiger, auch in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Die Silberbestimmung ergab:

Berechnet für $C_8 \cdot H_4 O_5 \cdot Ag_2$	Gefunden
Ag 54.54	54.54 pCt.

Furfuralmalonsäuremonoäthylester,



Diese Verbindung bildet sich stets und allein, wenn man den Diäthylester in gelinder Wärme kurze Zeit mit einem beliebigen Ueberschuss von alkoholischem Kali behandelt. Die so entstandene alkoholische Lösung des Kalisalzes der Säure wird, sobald sie sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, mit viel Wasser versetzt, mit einer Mineralsäure angesäuert und die erhaltene trübe Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, der Monoäthylester der Furfuralmalonsäure. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter, in Benzol und Chloroform ziemlich löslich, in Ligroin unlöslich. Zur völligen Reinigung löst man ihn in heissem Benzol auf, entfärbt die Lösung mit ein wenig Thierkohle und lässt sie nach dem Filtriren erkalten. Man erhält die Verbindung alsdann in grossen, dicken, durchscheinenden, wenig gelblich gefärbten rhombischen Säulen, die bei  $102.5^\circ$  schmelzen.

Ber. für $C_{10} H_{10} O_5$	Gefunden
C 57.14	56.73 pCt.
H 4.76	5.01 »
O 38.10	-- »

Bei der Destillation zerfällt die Verbindung glatt in Kohlensäure und den Furfuracrylsäureäthylester, der in der vorstehenden Abhandlung beschrieben ist. Die Salze der Alkalien sind leicht, die der alkalischen Erden und der meisten Schwermetalle schwer löslich. Das Silbersalz, aus dem Ammoniakalsalz durch doppelte Umsetzung erhalten, ist in heissem Alkohol etwas löslich und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in feinen weissen Nadelchen. Die Silberbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10} H_9 O_5 Ag$	Gefunden
Ag 34.07	33.95 pCt.

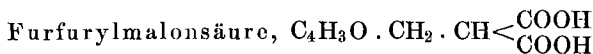
Furfuralmolylamid,  $C_4 H_3 O \cdot CH : C \begin{cases} \text{COONH}_2 \\ \text{COONH}_2 \end{cases}$

Wird der Furfuralmalonsäurediäthylester mit concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit einige Tage unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen, so geht er in einen Krystallbrei über. Die Lösung

desselben in heissem Alkohol setzt beim Erkalten feine weisse Nadelchen ab, die bei  $180^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist ausser in siedendem Alkohol auch in heissem Wasser ziemlich löslich und löst sich sehr leicht in Eisessig, gar nicht dagegen in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die wässrige Lösung der sonst völlig geruchlosen Substanz besitzt einen lieblichen Fruchtgeruch. Die Analyse erwies, dass das Furfuralmalonylamid vorlag.

	Ber. für $C_8H_8O_5NH_2$	Gefunden
C	45.28	— pCt.
H	3.77	— »
N	13.21	13.15 »
O	37.73	— »

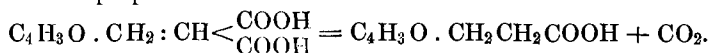
Beim Kochen mit Salzsäure, in der sich das Amid in der Kälte leicht auflöst, zerfällt es glatt in Ammoniak und Furfuralmalonsäure.



Wird Furfuralmalonsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgame reducirt, so geht nach dem Ansäuern der wässrigen Lösung beim häufigen Ausschütteln derselben mit Aether eine neue Säure in diesen über, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung in farblosen Krystallstrahlen zurückbleibt. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Ligroin, Benzol und Chloroform fast gar nicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in langen feinen, farblosen Nadeln, deren Geruch lebhaft an den der Hydrozimmtsäure und Furfurpropionsäure erinnert, und die bei  $125^{\circ}$  schmelzen.

	Ber. für $C_8H_8O_5$	Gefunden
C	52.17	51.93 pCt.
H	4.35	4.40 »
O	43.48	— »

Bei der Destillation zerfällt die Säure fast glatt in Kohlensäure und Furfurpropionsäure.



Die Salze der Furfurylmalonsäure sind in Wasser meist löslich. Das Silbersalz aber, das durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat erhalten wird, bildet einen unlöslichen, käsigem, leicht zersetzlichen Niederschlag. Die Silberbestimmung ergab:

	Ber. für $C_8H_6O_5Ag_2$	Gefunden
	54.27	54.31 pCt.

Wittenberge, im März 1888.