

**247. W. Marckwald: Zur Kenntniss der Furfuran-
verbindungen. II.**

(Mitgetheilt in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hatte ich eine eigenartige Reaction besprochen, die sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Furfurakrylsäure vollzieht. Diese Reaction führte zur Bildung des Diäthylesters einer Säure, welcher nach den analytischen Ergebnissen die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_5$ und, wie sich aus einer Reihe von Gründen schliessen liess, die folgende Structurformel zukam:



Für die Annahme dieser Constitution konnte ich damals anführen, dass die Verbindung, deren Charakter als Dicarbonsäure erwiesen war, das fünfte Sauerstoffatom weder in Form einer Hydroxylgruppe noch in der einer Aldehydgruppe enthielt. Das letztere schloss ich aus der Unfähigkeit der Verbindung, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, und aus ihrer Beständigkeit Reductionsmitteln gegenüber. Ich habe inzwischen den ersteren Versuch mit sorgfältig vorbereitetem Tollens'schem Reagens unter mannigfachen Bedingungen wiederholt ohne zu einem anderen Resultate zu gelangen.

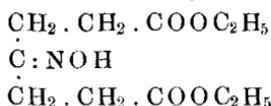
Das Vorhandensein der Ketongruppe hatte ich damals nur aus der Bildung eines Condensationsproductes des Aethers mit Phenylhydrazin geschlossen, ohne dass mir die Reindarstellung dieser Verbindung zur Analyse in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit gelungen war. Da die Verbindung (*loc. cit.*) bereits beschrieben ist, so will ich mich hier auf die Mittheilung beschränken, dass es gelingt, das Hydrazon in einem Strome trockner Kohlensäure unzersetzt zu trocknen. Die so behandelte Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die gut auf die erwartete Verbindung $C_{11}H_{18}O_4N_2HC_6H_5$ stimmten.

Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{24}O_4N_2$	Gefunden
C	64.85	64.64 pCt.
H	7.27	7.38 »
N	8.48	8.57 »
O	19.39	— »

¹⁾ Diese Berichte XX, 2811 ff. Es sei hier bemerkt, dass in dieser Abhandlung der Siedepunkt der Furfurakrylsäure statt zu 286°, zu 226° angegeben ist.

Oxim des Diäthylesters,

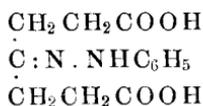


Wird der Aether in alkoholischer Lösung mit einer eben solchen Lösung von Hydroxylamin einige Minuten gekocht, so fällt Wasser aus der alkoholischen Lösung ein über Schwefelsäure im Exiccator zu einem Krystallkuchen erstarrendes Oel. Die Verbindung, die in Wasser und Lignoïn sehr wenig, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist, wurde zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Lignoïn gefällt. Man erhält sie in langen, dünnen, weissen, bei 38° schmelzenden Nadeln, die sich in Salzsäure und Alkalien in der Kälte leicht lösen, beim Kochen mit diesen Reagentien aber Zersetzung erleiden. Die Analyse bewies, dass das erwartete Oxim $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NOH}$ vorlag.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$	Gefunden
C	53.88	53.66 pCt.
H	7.76	7.79 »
N	5.71	5.96 »
O	32.65	— »

Hydrazon der Säure,



Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit der äquimolecularen Menge einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazinacetat, so fällt alsbald ein Oel aus, das beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Aether ziemlich leicht, in Benzol, Chloroform und Lignoïn gar nicht löslich. In siedendem Wasser löst sie sich auf, erleidet aber gleichzeitig Zersetzung, wie sie auch bei längerem Erhitzen im Wasserbade in ein zähflüssiges Zersetzungsproduct übergeht. Aus der heissen, concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung nach dem Erkalten und, nachdem durch längeres Reiben mit einem Glasstabe die Krystallisation angeregt ist, in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Kryställchen aus, die bei 114.5° schmelzen, um beim Erkalten zu einer harten, durchsichtigen, glasartigen Masse zu erstarren. In Alkalien löst die Verbindung sich leicht auf, fällt aber beim Ansäuern

nicht unzersetzt wieder aus. Die Analyse bewies, dass das erwartete Hydrazon der neuen Säure vorlag.

Analyse:

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_2N_2$	Gefunden
C	59.09	58.93 pCt.
H	6.06	6.22 »
N	10.61	10.77 »
O	24.24	— »

Ich habe bereits in meiner früheren Abhandlung über diesen Gegenstand darauf hingewiesen, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_5$, wenn sie im Moleküle zwei Carboxyl- und eine Carbonylgruppe enthält, was von der vorliegenden Verbindung nunmehr feststeht, im Uebrigen nur mit Wasserstoffatomen gesättigte, unter sich einfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten kann. Damit war indessen die von mir angenommene normale Constitution der Säure noch nicht erwiesen, da dieselbe sehr wohl auch einen Atomcomplex von der Form $(CH_3)_2CH-$ enthalten konnte. Hiergegen sprach allerdings vor allem der Verlauf der Oxydation der Säure, welche als einziges nicht auf dem Wasserbade flüchtiges Product Bernsteinsäure lieferte. Indessen durfte der Beweis für meine Annahme erst dann als geführt gelten, wenn es gelang, die neue Säure durch Reduction in die normale Pimelinsäure



überzuführen. In der That gelingt es, unter geeigneten Bedingungen, diese Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor durchzuführen.

Reduction der Säure.

Es wurde die Säure mit einem reichlichen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure (1.70 spec. Gew.) und nicht mehr als der theoretischen Menge rothen Phosphors bei 200—220° mehrere Stunden lang digerirt. Der flüssige Röhreninhalt wurde vom ausgeschiedenen Jod abfiltrirt, mit Natriumbisulfid entfärbt und mit Aether erschöpft. Es ging in den Aether in reichlichen Mengen eine Säure ein, die beim Verdunsten des Lösungsmittels in weissen Nadeln krystallisirte. Dieselbe stimmte in allen Eigenschaften mit der normalen Pimelinsäure überein. Sie schmilzt bei 103°, ist nach roher Bestimmung in ca. 25 Theilen kalten Wassers löslich, leichter in Alkohol und Aether, sowie in heissem Benzol, aus dem sie beim Erkalten, in langen, feinen, weissen Nadeln anschießt. Ebenfalls ist sie unzersetzt sublimirbar und ihr Calciumsalz zeigt die charakteristische Eigenschaft, sich aus der kalten, gesättigten Lösung beim Kochen flockig auszuscheiden.

Analyse:

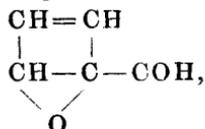
	Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52.50	52.18 pCt.
H	7.50	7.43 »
O	40.00	— »

Es ist hiernach unzweifelhaft, dass der neuen Säure die von mir vermuthete Constitution



zukommt, und dass dieselbe demnach als Propionondicarbonsäure anzusprechen ist.

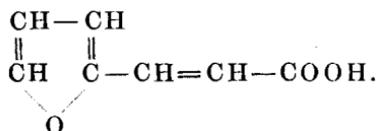
Die Bildung dieser Verbindung auf dem beschriebenen Wege aus der Furfuracrylsäure wäre völlig unverständlich, wenn man die von Baeyer für das Furfurol angenommene Constitution



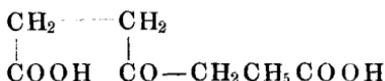
welche auch in die Lehrbücher¹⁾ Eingang gefunden hat, als richtig annehmen wollte. Denn es ist nicht einzusehen, weshalb sich die

Bindung der Kohlenstoffatome in dem Complexe $\begin{array}{c} CH-C \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$ lösen

sollte, da eine so radicale Einwirkung bei der in Rede stehenden Reaction völlig ausgeschlossen erscheint. Wohl aber wird die Umwandlung der Furfuracrylsäure verständlich, wenn man, einer schon mehrfach ausgesprochenen Annahme folgend, die Furfurgruppe der Pyrrol- und Tiophengruppe analog constituirt annimmt. Die Structurformel der Furfuracrylsäure ist alsdann die folgende:



Diese geht nun unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser, indem sich der Furfurankern öffnet, in die Propionondicarbonsäure



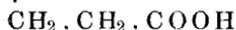
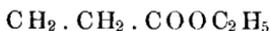
über. Da nun keine Thatsache bekannt ist, die der hier angenommenen Constitution der Furfurgruppe entgegensteht, die von Baeyer angenommene dagegen mit der im Vorstehenden besprochenen

¹⁾ Vergl. z. B. Beilstein, Handbuch der organ. Chem. II. Aufl.

Reaction nicht in Einklang zu bringen ist, so scheint es mir, dass man der ersteren endgültig den Vorzug zu geben hat.

Es seien noch einige Derivate der Propionondicarbonsäure im folgenden kurz beschrieben.

Propionondicarbonsäuremonoäthylester,



Wird der Diäthylester der neuen Säure mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge kurze Zeit gekocht, so bildet sich das Kalisalz des Monoäthylesters, aus dem auf Zusatz von Wasser und einer Mineralsäure die freie Säure gewonnen wird. Sie scheidet sich als leicht krystallinisch erstarrendes Oel ab, bleibt aber theilweise in Wasser gelöst und kann demselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Säure in gelblich gefärbten Nadeln zurück, die in Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Ligroin gar nicht löslich sind. Zur völligen Reindarstellung wurden sie aus Benzolligroin umkrystallisirt und so in weissen, bei 67—68° schmelzenden Nadeln erhalten.

Analyse:

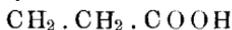
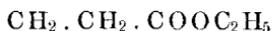
	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$	Gefunden
C	53.46	53.15 pCt.
H	6.93	7.02 »
O	39.61	— »

In der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes ruft Eisenchlorid einen schmutzig braunen, Kupfersulfat einen grünen, krystallinischen, Silbernitrat einen weissen, käsigen, sehr zersetzlichen Niederschlag hervor. Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Ag}$	Gefunden
Ag	34.95	35.03 pCt.

Der Monoäthylester wird auch bei der Darstellung des Diäthylesters aus der Furfuracrylsäure, besonders bei Anwendung grösserer Mengen, als Nebenproduct gewonnen.

Hydrazonverbindung,



Versetzt man die Lösung des Monoäthylesters in Eisessig mit der äquimolecularen Menge Phenylhydrazin, so krystallisirt die Hydrazonverbindung in schwach gelblichen, mikroskopischen Kryställchen aus,

die nach dem Auswaschen mit Eisessig und Wasser und Trocknen bei 100^o völlig rein sind. Die Verbindung, die in Wasser und Ligroin nicht, in Aether, sowie in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich ist, schmilzt bei 112^o. Sie löst sich leicht in Alkalien und fällt auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unverändert aus. Bei längerem Erhitzen auf 100^o geht sie, analog den entsprechenden Verbindungen aus dem Diäthylester und aus der Säure, in eine zähflüssige Masse von schwach basischem Charakter über, deren Untersuchung ebenfalls an der Schwierigkeit der Reindarstellung scheiterte. Die Hydrazoneverbindung ergab bei der Analyse:

Ber. für C ₁₅ H ₂₀ O ₁ N ₂	Gefunden
N 9.59	9.32 pCt.

Ammoniakderivate.

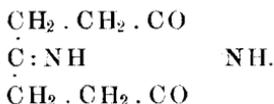
Wird der Diäthylester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak einige Stunden bei 100^o oder kürzere Zeit bei 150^o digerirt, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung lange, derbe, weisse Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether rein sind. Sie lösen sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht auf. Nur Wasser löst sie in der Hitze auf, um sie beim Erkalten in mehreren Centimeter langen, dicken Prismen wieder abzusetzen.

Die Substanz schmilzt bei 292^o, beginnt aber bereits bei 250—260^o stark und ohne Zersetzung zu sublimiren. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich.

Analyse:

Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂	Gefunden
C 54.54	54.73 pCt.
H 6.49	6.69 »
N 18.18	18.30 »
O 20.79	— »

Durch die Analyse ist zwar die Strukturformel der Verbindung nicht völlig aufgeklärt, doch kann ihr mit grösster Wahrscheinlichkeit die folgende Formel zugeschrieben werden:



Danach wäre die Verbindung als symmetrisches Imidonormalpimelinsäureimid zu bezeichnen. Die Verbindung löst sich leicht bereits in der Kälte in der äquivalenten Menge Salzsäure auf. Beim Verdunsten der Lösung indessen, sowie auf Zusatz von viel absolutem Alkohol krystallisirt nur die unveränderte Substanz, nicht

die wahrscheinlich in der Lösung enthaltene Chlorwasserstoffverbindung aus. Wird die Substanz mit Salzsäure oder Alkali gekocht, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser glatt in Ammoniak und Propionondicarbonsäure.

Die Einwirkung des wässerigen Ammoniaks auf den Propiondicarbonsäureester verläuft nicht so glatt, wie die des alkoholischen. Der Aether löst sich in jenem schon in der Kälte innerhalb einiger Tage vollständig auf und man erhält, wenn man nun die Lösung auf dem Wasserbade eindampft, einen Syrup, der im Exsiccator Krystalle absetzt, die sich nach dem Reinigen als die vorbeschriebene Verbindung erwiesen. Das davon getrennte Oel besteht aus einem Gemenge verschiedener Ammoniakderivate der Propionondicarbonsäure, von deren weiterer Untersuchung ich Abstand nahm.

Schliesslich sei an dieser Stelle der zufällig erhaltene, bisher nicht dargestellte

Furfurakrylsäureäthylester, $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$

beschrieben. Derselbe wurde nämlich bei einem Versuche erhalten, der dahin zielte, die Reaction, die zur Bildung des Propionondicarbonsäureesters führt, statt durch Salzsäuregas durch Schwefelsäure zu vermitteln. Wird die Furfurpropionsäure mit etwa der gleichen Menge Alkohol und dem vierten Theil an concentrirter Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade digerirt, so bildet sich neben viel harzigem Nebenproduct ein Oel, das der Masse nach Zusatz von Wasser und Neutralisiren mit Soda durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Oel, das bei $228 - 230^0$ unzersetzt destillirt und fast völlig farblos übergeht. Dasselbe besitzt einen lieblichen Geruch und scharf bitteren Geschmack. Es ist schwerer als Wasser und in demselben unlöslich, dagegen mit Alkohol und Aether mischbar. Die Analyse zeigte, dass der Furfurpropionsäureäthylester vorlag.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C	65.06	64.85 pCt.
H	6.02	6.20 »
O	28.92	— »

Beim Verseifen konnte aus dem Aether die freie Säure leicht regenerirt werden.

Ich beabsichtige, das Studium der Propionondicarbonsäure nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen.

Wittenberge, im März 1888.