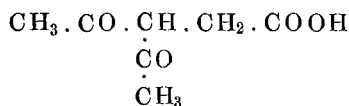


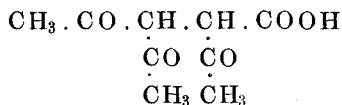
268. G. Magnanini: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure.

(Eingegangen am 24. April.)

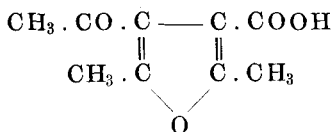
Im Anschlusse an die im hiesigen Laboratorium unternommenen Untersuchungen über Tetrolverbindungen ¹⁾ habe ich versucht, aus Lävulinsäure zu einem Furfuranderivate zu gelangen. Der Gedankengang, von dem ich mich bei meinen Versuchen leiten liess, ist der folgende. Vor einiger Zeit hat Bredt ²⁾ ein Acetylderivat der Lävulinsäure beschrieben, dessen Constitution noch nicht endgiltig festgestellt ist. Nimmt man an, dass dieser Körper auch in der Form



bestehen kann, so lässt sich die Möglichkeit der Existenz einer Diacetylverbindung der Lävulinsäure:



leicht voraussehen, aus welcher durch Wasserabspaltung, nach Art der von Knorr und von Paal in den letzten Jahren ausgeführten Synthesen von Tetrolverbindungen, ein Furfuranderivat von der Formel:



entstehen könnte.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure bei 200—225° habe ich in der That einen Körper von dieser Zusammensetzung erhalten und möchte mir durch die gegenwärtige kurze Mittheilung dessen weiteres Studium vorbehalten.

Erhitzt man 3 g Lävulinsäure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—225°, so entweicht beim Oeffnen der Röhren nur wenig Kohlensäure und der Inhalt derselben besteht aus einer dunklen Flüssigkeit. Destillirt man im Vacuum das unver-

¹⁾ Ich gebrauche die Bezeichnung »Tetrolverbindungen« in dem von Hrn. Prof. Dr. G. Ciamician (Il pirrolo ed i suoi derivati. Monografia. Atti della Reale Acc. dei Lincei [4] IV, 1888) vorgeschlagenen Sinne, d. i. als Sammelname für Pyrrol-, Furfuran-, Thiophen-, Indol- und Cumaron-Körper.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 225.

änderte, überschüssige Anhydrid und die gebildete Essigsäure ab, und kocht den Rückstand mit Wasser auf, so scheiden sich aus der mit Thierkohle entfärbten siedenden Lösung beim Erkalten kleine Nadelchen ab, die aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt bei 151.5—152° schmelzen.

Die Analyse derselben führt zur einfachsten Formel:



	Gefunden	Berechnet
C	59.21	59.34 pCt.
H	5.42	5.49 »

Die neue Verbindung ist eine Säure, und die angeführte Formel enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom.

Das Silbersalz, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Ag})$, erhält man als krystallinischen Niederschlag beim Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat. Es ist in Wasser schwer löslich und sehr lichtbeständig.

Bei der Analyse lieferte es folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{Ag}$
Ag	37.10	37.37 pCt.

Das Barytsalz, $[(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}]$, wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt und die erhaltene krystallinische Ausscheidung auf dem Filter, mit Hilfe der Saugpumpe, mit Eitelalkohol ausgewaschen. Das bei 100° getrocknete Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 110—120° entweicht.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für
		$(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ba}$
H ₂ O	3.57 —	3.48 — pCt.
Ba	— 27.32	— 27.45 »

Ueber die Constitution der beschriebenen Säure lässt sich vorläufig natürlich nichts mit Bestimmtheit aussagen. Sie hat, wie anfangs erwähnt wurde, die Zusammensetzung einer Diacetylävulin-säure weniger ein Molekül Wasser:



hat aber ebensowenig die Zusammensetzung eines Homologen der Dehydracetsäure (Methyldehydracetsäure), schliesslich mag auch erwähnt sein, dass sie auch eine der von Fittig der Carbopyrotitar- und der Methronsäure zugeschriebenen, ähnliche Constitution haben könnte.

Ich hoffe in nicht zu langer Frist der Gesellschaft weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorlegen zu können.

Padua, den 21. April 1888.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.