

450. A. Ludwig und E. A. Kehler: Vorläufige Mittheilung
über eine Furfurallävulinsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

H. Erdmann¹⁾ erhielt durch Erhitzen von Benzaldehyd, Lävulinsäure und frisch geschmolzenem Natriumacetat eine Benzallävulinsäure, welcher, da sie bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in das 3-Aceto-1-naphthol übergeht²⁾, die Formel $C_6H_5CH:C(COCH_3)(CH_2COOH)$ zukommt.

Nach E. Erlenmeyer jun.³⁾ lässt sich die Vereinigung des Benzaldehyds mit der Lävulinsäure auch durch Natronlauge bewirken, ein Verfahren, welches seit einer Reihe von Jahren mit Erfolg zur Condensation von Aldehyd- und Ketonmolekülen benutzt wird. Es schien uns von Interesse, auch das Verhalten des Furfurols gegen die Lävulinsäure zu prüfen und die Eigenschaften der zu erwartenden, voraussichtlich sehr reactionsfähigen Furfurallävulinsäure kennen zu lernen. An dem Gelingen der beabsichtigten Synthese konnten wir um so weniger zweifeln, als die von Erlenmeyer jun. hervorgehobene Fähigkeit der Lävulinsäure, durch wässriges oder alkoholisches Natronhydrat in Condensation zu treten, uns bereits seit längerer Zeit bekannt ist; schon im Jahre 1885 hat der eine von uns (Kehler) aus Lävulinsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd Indigblau dargestellt und seine Beobachtungen einer der bekanntesten deutschen Farbenfabriken mitgetheilt. Die betreffenden Versuche wurden damals nicht weiter fortgeführt, weil die Ausbeute an Indigo aus Lävulinsäure, wie auch Erlenmeyer gefunden hat, geringer ist, als bei Anwendung von Aceton. Vorerst haben wir die Darstellung der Furfurallävulinsäure nur mittelst Natronlauge durchgeführt, wobei sich folgende Verhältnisse als die geeignetsten erwiesen. Man löst 19.2 g Furfurol in 200 ccm starkem (99 proc.) Alkohol, fügt eine Lösung von 23.2 g Lävulinsäure in 300 ccm Wasser, dann eine solche von 16 g Natronhydrat in 160 ccm Wasser hinzu und erhitzt circa 5 Minuten auf etwa 60°. Die Reaction ist vollendet, sobald die dunkel gewordene alkalische Flüssigkeit blaues Lackmuspapier grün färbt⁴⁾; man versetzt die erkaltete, mittelst Eis weiter abgekühlte Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3441 und Ann. Chem. Pharm. 254, 182.

²⁾ Diese Berichte XXI, 635 und Ann. Chem. Pharm. 254, 197.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 74.

⁴⁾ Wir haben uns davon überzeugt, dass weder eine alkalische Furfurol-, noch eine Lävulinsäurelösung allein, und ebensowenig eine Mischung beider unmittelbar nach dem Zusammengiessen diese auffallende Reaction zeigten; unter welchen Umständen letztere event. zum Nachweis beider Körper dienen kann, bleibt noch festzustellen.

Salzsäure, giesst rasch von dem zunächst ausfallenden, anfangs öligen, harzige Substanzen enthaltenden Niederschlag¹⁾ ab und fügt noch so viel Salzsäure hinzu, bis nichts mehr ausfällt. Aus der milchig getrübbten sauren Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen ein Gemisch zweier Körper — eines krystallisirten und eines pulverigen — ab, die mechanisch getrennt wurden, da dies mit Hilfe von Lösungsmitteln nicht gelang. Die Krystalle reinigten wir durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle in warmer ätherischer Lösung und erhielten auf diese Weise fast weisse, ganz schwach gelblich gefärbte Prismen; eine weitere Menge derselben gewannen wir, schon recht rein, aus der oben erwähnten sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Ergebniss der Elementaranalyse bestand die Verbindung aus der gesuchten Furfurallävulinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$.

- I. 0.2830 g lufttrockener Substanz, die über Schwefelsäure nichts an Gewicht verlor, gaben 0.6381 g Kohlensäure und 0.1400 g Wasser.
 II. 0.3246 g Substanz 0.7331 g Kohlensäure und 0.1501 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	61.85	61.50	61.60 pCt.
H	5.15	5.49	5.14 »

Die Säure schmilzt ohne merkliche Zersetzung bei 113° . Der Schmelzpunkt der nach dem Erkalten wieder erstarrten Substanz scheint circa $8-9^{\circ}$ niedriger zu liegen, bei derselben Temperatur wie der des oben erwähnten pulverigen Körpers, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser (mit Thierkohle) seine gelbe Farbe beibehält und nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden konnte. Ueber die Natur dieser Substanz sind wir noch im Unklaren; sie verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich der Furfurallävulinsäure und gab bei der Elementaranalyse fast dieselben Werthe wie diese:

0.2910 g lieferten 0.6576 g Kohlensäure = 61.64 pCt. Kohlenstoff und 0.1301 g Wasser = 4.96 pCt. Wasserstoff.

Möglicherweise handelt es sich um eine isomere Säure; ein dem beschriebenen sehr ähnlicher gelber, pulveriger Körper scheint auch beim Umkrystallisiren der Furfurallävulinsäure aus heissem Wasser zu entstehen, wobei die Säure schmilzt, bevor sie in Lösung geht; ein Theil derselben krystallisirt nach dem Erkalten anscheinend unverändert in weissen Nadeln aus. Die Furfurallävulinsäure löst sich sehr schwer in kaltem Wasser und siedendem leichtflüchtigem Petroläther; in Alkohol und Aether ist sie nur in der Wärme leicht, sehr leicht dagegen in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther, weniger gut in Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff löslich; aus einigen dieser

¹⁾ Man erhält aus demselben nach dem Trocknen auf Thonplatten etc. eine weitere Menge roher Säure.

Lösungsmittel erhielten wir sie in hübschen Krystallen; die noch nicht ganz reine Säure färbt sich beim Aufbewahren an der Luft resp. im Exsiccator dunkel; an dem reinen Product wurde eine derartige Veränderung nicht wahrgenommen. Von Salzen der Furfurallävulinsäure haben wir bis jetzt das nicht sehr lichtempfindliche Silber-, sowie das Calciumsalz, beide aus den entsprechenden Carbonaten, dargestellt.

0.1850 g des bei gelinder Wärme getrockneten, schwach röthlich gefärbten Silbersalzes gaben geglüht 0.0659 g oder 35.62 pCt. metallischen Silbers; für die Formel $C_{10}H_9O_4 Ag$ berechnen sich 35.87 pCt. Silber. Das Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_4)_2 Ca + 2H_2O$, krystallisirt in gelb gefärbten Nadeln und nimmt beim Erhitzen auf 105° eine dunkle Farbe an, die der des (festen) Kaliumpermanganats ähnlich ist; gleichzeitig scheint sich das Salz zu zersetzen.

0.3448 g lufttrockener Substanz gaben 0.0406 g, Calciumoxyd = 11.77 pCt., berechnet 12.12 pCt.

Wir beabsichtigen die Furfurallävulinsäure eingehend zu untersuchen und zunächst auch mittelst der Perkin'schen Reaction darzustellen. Besonders interessirt uns das Verhalten der Säure bei der Destillation. Falls die Condensation der Lävulinsäure mit dem Furfurol in analoger Weise verläuft, wie mit dem Benzaldehyd, käme der neuen Säure die Formel $C_4H_3OCH:C(COCH_3)(CH_2COOH)$ zu.

Stuttgart, im August 1891.

Laboratorium der technischen Hochschule.

451. Carl Hell und Joseph Sadomsky: Ueber Cyanstearinsäure, Hexadekylmalonaminsäure und Hexadekylmalonsäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Ebenso leicht, wie gegen die Oxy-, Amido-, Anilido- etc. Radikale wird das Bromatom der Monobromstearinsäure¹⁾ auch gegen die Cyan-Gruppe ausgetauscht.

Zur Darstellung der Cyanstearinsäure, $CH_3(CH_2)_{15}CH(CN).COOH$, wurde die α -Bromstearinsäure wieder esterificirt, der Aethylester in Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der theoretischen Menge fein gemahlene Cyankaliums (auf 50 g Ester, 14 g Cyankalium, das vorher in möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst war) versetzt und die Mischung im Rundkolben, der mit Rückflusskühler verbunden war, auf dem Wasserbade 5—6 Tage lang erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2388.