

fractionen für die Wasserstofflinie α , für Natriumlicht und die Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ zwischen den Wasserstofflinien γ und α mitgetheilt. Obwohl nun eine so vollständige Durchführung der Messungen ohne Zweifel stets nützlich ist, so wird man sich doch meistens mit der Feststellung der Molecularrefraction für Natriumlicht allein begnügen können. Da nun das treffliche Pulfrich'sche Refractometer den Brechungsindex in wenigen Minuten zu messen und für Natriumlicht ohne jede Rechnung aus der beigegebenen Tabelle unmittelbar abzulesen gestattet, da ferner auch eine Tabelle hergestellt worden ist, welche für jeden beobachteten Brechungsindex n den Logarithmus des Werthes $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ direct angiebt¹⁾, und da endlich auch die Dichte d mittels des früher beschriebenen Capillarypyknometers²⁾ binnen einigen Minuten festzustellen ist, so reducirt sich der Zeitaufwand, welcher zur Ermittlung der Molecularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d} = M$ erforderlich ist, auf ein Minimum. Es wird daher die spectrometrische Prüfung nicht nur wie bisher als eines der Hilfsmittel zur Bestimmung der Constitution (Sättigung), sondern, wie aus der vorstehenden Untersuchung ersichtlich, als bequemes und expeditives Hilfsmittel auch zur analytischen Feststellung der empirischen Zusammensetzung und des Moleculargewichtes (P) in vielen Fällen Dienste leisten können.

Heidelberg, im Februar 1893.

69. E. A. Kehler und W. Kleberg: Ueber Furfurallävulinsäuren und einen Uebergang zur Cumarongruppe.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Grund der von H. Erdmann festgestellten Thatsache, dass die β -Benzallävulinsäure bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in 3-Aceto-1-naphtol übergeht³⁾, durfte man hoffen, von einer analog constituirten Furfurallävulinsäure zu einem Aceto-Oxycumaron zu gelangen. In der, auf Beobachtungen von E. Erlenmeyer jun.⁴⁾

¹⁾ E. Conrady, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 210 (1889).

²⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 4 (1880).

³⁾ H. Erdmann, diese Berichte 21, 635; Ann. d. Chem. 254, 182, 197; 258, 129; diese Berichte 24, 3201; vergl. auch F. Henke: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Lävulinsäure. Inaug.-Diss. Halle a. S. (1891) S. 33.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 74.

gestützten Annahme, dass die Condensation der Lävulinsäure mit Aldehyden in alkalischer Lösung denselben Verlauf nehme, wie bei Anwendung der Perkin'schen Reaction, stellte der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Ludwig¹⁾ zunächst nach ersterem Verfahren eine bei 113—114^o) schmelzende Furfurallävulinsäure dar, die wir, da uns eine Abhandlung Erdmann's²⁾ über β - und γ -Benzallävulinsäure unbekannt geblieben war³⁾ für die gesuchte β -Säure halten mussten, während dieselbe thatsächlich das δ -Derivat ist⁴⁾. Um zur β -Verbindung zu gelangen musste man, wie genannter Autor hervorhob, die Condensation in saurer Lösung vor sich gehen lassen. Bei dem Erscheinen der Erdmann'schen Mittheilung hatten wir übrigens die isomere Säure schon in Händen⁵⁾.

1. Darstellung und Eigenschaften der β -Furfurallävulinsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man eine Mischung von 58 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Lävulinsäure, 48 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Furfurol und 45 g (ca. $\frac{1}{2}$ Mol.) geschmolzenen und zerriebenen Natriumacetats in einem kleinen mit Rückflussrohr versehenen Rundkolben, am besten auf einem sog. Babo'schen Blech, unter öfterem Schütteln zum gelinden Sieden, wobei deutliche Kohlensäureentwicklung stattfindet, die Masse grün, schliesslich braun wird. Nach ca. 4 Stunden giesst man den zähflüssigen Kolbeninhalt unter stetem Rühren, noch heiss, in ca. 1 $\frac{1}{2}$ —2 l siedenden Wassers, filtrirt nach dem Erkalten von dem in reichlicher Menge abgeschiedenen braunen Harz ab, neutralisirt das Filtrat genau mit Natronlauge und versetzt die klare, gelbe, auf dem Wasserbade stark eingeeengte, möglichst kalte Lösung mit verdünnter, ebenfalls kalter Salzsäure, so lange noch eine Trübung entsteht. Die neue Säure fällt anfangs ölig, dann krystallinisch, aus der überstehenden Flüssigkeit scheiden sich mit der Zeit lange Nadeln ab.

Das Rohproduct schmilzt bei 134—136^o; seine Menge beträgt, noch etwas feucht, zwischen 25—33 g. Zur Beseitigung harziger, dunkel gefärbter Verunreinigungen behandelt man es mit wenig warmem Benzol und krystallisirt den Rückstand so lange aus Weingeist um, bis er constant bei 153^o schmilzt.

Leider ist es uns noch nicht gelungen, die unter den angegebenen Verhältnissen recht bedeutende Harzbildung zu vermeiden, obwohl wir die Versuchsbedingungen nach den verschiedensten Richtungen abgeändert⁶⁾, unter anderen auch die gebräuchlichen Condensations-

¹⁾ Ludwig und Kehler, diese Berichte 24, 2776.

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 129.

³⁾ E. A. Kehler, diese Berichte 24, 4104.

⁴⁾ H. Erdmann, diese Berichte 24, 3201.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 4104.

⁶⁾ Nähere hierauf bezügliche Angaben behalten wir uns vor.

mittel zu Hülfe genommen haben, ohne dadurch einen glatteren Verlauf der Reaction zu erzielen; auch die Behandlung des ursprünglichen Reactionsproductes mit Wasserdampf, welche Erdmann bei Darstellung der β -Benzallävulinsäure gute Dienste leistete, kann ohne Nachtheil für die Ausbeute unterbleiben.

Die β -Furfurallävulinsäure, $C_4H_3OCH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben, theils durchsichtigen, stark lichtbrechenden Prismen oder Tafeln, aus den Mutterlaugen bei langsamer Verdunstung in Nadeln, aus heissem Wasser in gelben Prismen, aus kalten, verdünnten, wässrigen Lösungen zuweilen in stabförmigen, am einen Ende abgerundeten wasserhellen, an der Luft bald trüb werdenden langen Nadeln; die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

Analyse: Proc.: C 61.87, 61.52¹⁾; H 5.20, 5.34: ber. für $C_{10}H_{10}O_4$ Proc.: C 61.85, H 5.15.

Die Säure löst sich in concentrirter reiner Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in grünlichgelb, dann gelb übergeht und schliesslich ganz verschwindet. Den grünlichgelben Ton zeigen auch andere Lösungen der Säure.

Von Salzen haben wir vorerst nur das in Wasser sehr leicht lösliche, durch Alkohol fällbare, amorphe, schwach gelb gefärbte Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_4)_2Ca \cdot 2H_2O$, dargestellt; dasselbe wird bei 100° vollständig wasserfrei und nimmt bis 140° erhitzt kaum mehr an Gewicht ab, färbt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 120° schwach braun.

Analyse: Gef. Proc.: H_2O 7.88, Ca 9.14; ber. Proc.: H_2O 7.79, Ca 9.39.

Das Phenylhydrazon, $C_{16}H_{16}N_2O_3$, bildet rhombische, gelbe, bei 168° schmelzende Täfelchen (gef. 9.90, ber. 9.86 pCt. N).

2. Destillation der β -Furfurallävulinsäure und Bildung von Acetooxycumaron.

Die β -Furfurallävulinsäure schmilzt beim Erhitzen in einer Retorte zu einer gelben, später dunkel werdenden Flüssigkeit; unter Entwicklung von Kohlensäure, Wasserdampf und dicken weissen Dämpfen destillirt ein schon im Ableitungsrohr zu einer gelbbraunlichen Masse erstarrendes Oel; in der Retorte hinterbleibt ein schwarzer, spröder, leicht zu entfernender Rückstand. Es empfiehlt sich, die Destillation im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, und nicht allzu schnell vorzunehmen.

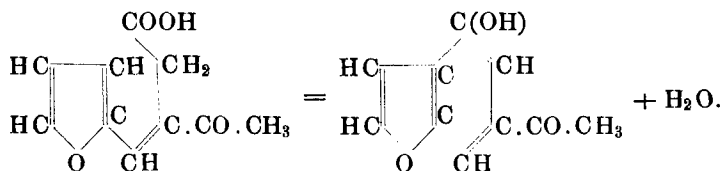
Das Destillat (Ausbeute ca. 70 pCt. der angewandten Substanz) löst man unter tropfenweisem Zusatz von Natronlauge in Wasser, klärt das trübe Filtrat durch Ausschütteln mit Aether, leitet in die

¹⁾ Analyse II verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Cand. chem. R. Diefenbach.

abgetrennte, gelbe alkalische Lösung einen kräftigen Kohlensäurestrom und reinigt den unter zunehmender Entfärbung der Flüssigkeit ausfallenden, fast weissen, flockigen Körper durch Waschen und nochmaliges Fällen aus alkalischer Lösung (s. o.).

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_3$ Proc.: C 68.18, H 4.55; gef. Proc.: C 68.16, 67.90, H 4.88, 4.79.

Diese Resultate passen zur Formel eines Acetooxycumarons und berechnen, obwohl andere Möglichkeiten denkbar wären, zu der Annahme, die β -Furfurallävulinsäure zerfalle, wie wir vermutheten, und wie Hr. Erdmann es auch für möglich hält¹⁾, bei der Destillation im Sinne des Schemas:



Die neue, als *m*-Aceto- α -oxycumaron zu bezeichnende und als Phenol zu betrachtende Verbindung schmilzt bei 190° , färbt sich mit concentrirter reiner Schwefelsäure gelbroth und löst sich darin zu einer gelben Flüssigkeit, welche von Wasser entfärbt wird; mit Diazobenzolsulfosäure u. s. w. entstehen Farbstoffe, mit Basen Salze, deren Lösungen intensiver gelb gefärbt sind als jene des Phenols. Dieses krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in feinen gelblichen Nadeln.

Neben obigem Hauptproduct entsteht bei der Destillation durch Abspaltung von Kohlensäure vermuthlich das Keton, $C_4H_3OCH = C < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ ²⁾; denn die von der ursprünglichen alkalischen Phenollösung getrennte Aetherschicht hinterlässt beim Verdunsten ein braunes eigentümlich riechendes Oel, dessen Menge zur Untersuchung vorerst nicht genügte. Die Thatsache, dass wir durch Oxydation der (bei 153° schmelzenden) β -Furfurallävulinsäure mit Jod und Natronlauge³⁾ unter beträchtlicher Jodoformbildung eine in Nadeln krystallisirende, fast weisse Säure erhielten, deren Zusammensetzung sehr annähernd der einer Furfuralbernsteinsäure entsprach, ist ein weiterer Beweis zu Gunsten der aufgestellten Formel, da Jodoform sich, soweit bekannt ist, nur aus Körpern, welche die Gruppe $\text{CH}_3 - \text{C} -$ mit leicht oxydirbarem Kohlenstoffatom enthalten, entsteht und sich eine solche Gruppe nicht in δ -Furfurallävulinsäure, wohl aber in der

¹⁾ Diese Berichte 24, 3201.

²⁾ Vergl. auch Erdmann, Ann. d. Chem. 254, 198.

³⁾ S. f. Henke, l. c. S. 20.

β -Säure findet und da ferner die Furfuralbernsteinsäure wohl auch nicht aus δ -Furfurallävulinsäure entstehen kann.

3. Difurfurallävulinsäure.

Auch den bei Darstellung der δ -Furfurallävulinsäure¹⁾ neben dieser entstehenden gelben pulverigen Körper, in welchem Hr. Erdmann²⁾ ein δ -Furfuralangelicalacton vermuthete, haben wir näher untersucht; derselbe erwies sich nicht als Letzteres, sondern als ein Gemenge der Furfural- mit einer Difurfurallävulinsäure, wohl dem β - δ -Derivat $(C_4H_3OCH:)CH \cdot CO \cdot C(:CHC_4H_3O) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die Bildung einer solchen Verbindung hat uns aus den im Anhang besonders betonten Gründen einigermassen überrascht. Ueber die Reingewinnung der neuen Säure aus dem in warmem Aether schwer löslichen Rückstand der δ -Säure und ihre directe Darstellung werden wir später berichten. Die Verbindung schmilzt bei 148° und gab, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen;

Analyse: Proc. C 66.01, 65.86, H 4.76, 4.74; ber. für $C_{15}H_{12}O_5$ Proc.: C 66.18, H 4.41.

Die Säure krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in gelben bis gelbgrünen Krystallen, aus siedendem Wasser, worin sie ungemeyn schwer und ohne vorher zu schmelzen löslich ist, in äusserst feinen gelben Nadeln, wird von Aether sehr schwer, leichter von Methyl- und Aethylalkohol, besonders in der Wärme, von kaltem Benzol nur sehr wenig, von Schwefelkohlenstoff, sowie Petroläther so gut wie nicht, von Chloroform auch in der Kälte leicht aufgenommen; die Lösungen haben einen eigenthümlich gelbgrünen Farbenton, reagiren deutlich sauer, solche in überschüssigem Alkali erleiden bald eine Veränderung³⁾. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte, auch bei längerem Stehen nicht, beim Kochen schnell reducirt, ebenso ammoniakalische Silberlösung.

Von den Monofurfurallävulinsäuren (Schmp. 153 resp. 113°) unterscheidet sich diese bei 148° schmelzende Verbindung sehr scharf, besonders durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure⁴⁾ Selbst die geringste kaum mehr sichtbare Spur, giebt, mit dem Reagens übergossen, eine prächtige, bei genügender Stärke der Säure rein kornblumenblaue, andernfalls violettblaue Färbung, die bei vorsichtigem

1) Ludwig und Kehler, diese Berichte 24, 2776.

2) Diese Berichte 24, 3203.

3) Die von Ludwig und Kehler, diese Berichte 24, 2776 erwähnte Grünfärbung blauen Laemusapapiers rührt offenbar von der gelben Färbung der alkalischen, Difurfurallävulinsäure enthaltenden, Lösung her.

4) Die bei 113 — 114° schmelzende δ -Säure färbt sich mit dem Reagens erst grün, hierauf tiefroth, beim Verdünnen gelb, schliesslich wird die Lösung farblos.

Wasserzusatz in die unten angegebenen Farbtöne, aber in umgekehrter Richtung übergeht.

Besonders schön gelingt die Reaction bei tropfenweisem Zusatz conc. Schwefelsäure zu einer wieder abgekühlten Lösung der Verbindung in reinem Holzgeist oder absolutem ($99\frac{1}{2}$ proc.) Alkohol.

Der erste Tropfen bewirkt beim Herabrinnen an der Gefässwandung prächtige Violettfärbung, beim Schütteln löst sich der Säurestreifen; die nun gelblich gefärbte Flüssigkeit nimmt bei weiterem Eintröpfeln von Schwefelsäure und jedesmaligem Schütteln der Reihe nach folgende Farben an: gelbroth, orange, wein- bis kirschroth, kirschrothviolett, intensivviolett, blaviolett, rein blau, bei Anwendung etwas grösserer Substanzmengen indigblau¹⁾. Bei Ausschluss von Feuchtigkeit erhält sich die blaue Farbe tagelang; anderenfalls tritt langsamer Farbumschlag ein; bei raschem Verdünnen mit Wasser fällt aus der schliesslich fast farblosen Lösung ein dunkler, flockiger Körper.

Auch Zinnchlorür, sowie Aether entfärben die blaue Schwefelsäurelösung, wohl in Folge des Wassergehalts.

Conc. Salpetersäure färbt die Difurfurallävulinsäure rothgelb, rohe rauchende Salzsäure schön roth mit violettem Stich. Die Färbung verschwindet bei kurzem Kochen nicht, beim Stehen an der Luft allmählich. Die Reactionen sollen noch eingehender studirt werden.

Beim Eintragen grösserer Säuremengen in conc. Schwefelsäure entwickelt sich schweflige Säure.

Das Calciumsalz, $(C_{15}H_{11}O_5)_2 Ca \cdot 3 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in zu Büscheln vereinigten gelben, glänzenden Nadeln; einmal abgetrennt, ist das Salz in heissem Wasser ziemlich schwer löslich; bei 100^0 wird es wasserfrei.

Analyse: Gef. Proc.: 8.19 H_2O , 8.57 CaO ; ber. Proc.: 8.49 H_2O und 8.80 CaO .

Das aus dem Calciumsalz durch Fällung mit Silbernitrat bereitete Silbersalz, $C_{15}H_{11}O_5 Ag$, bildet einen gelben, beim Abfiltriren sich stark zusammenballenden, amorphen, nicht lichtempfindlichen, bei anhaltendem Kochen mit Wasser Zersetzung erleidenden Niederschlag.

Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Bleiacetat ein gelbes, flockiges, beim Erhitzen an der Gefässwandung leicht schmierig werdendes Bleisalz, $(C_{15}H_{11}O_5)_2 Pb$.

Analyse: Gefunden Proc.: Pb 27.93; berechnet für Proc.: Pb 27.58.

Kupferniträt fällt ein schön grünes, aus heissem Wasser krystallisirendes Kupfersalz. Weitere charakteristische Niederschläge haben wir mit Metallsalzlösungen nicht erhalten.

¹⁾ Neben einander zeigten sich alle diese Farben in den verschiedensten Nuancen, als ein mit dem Silbersalz bestäubtes grosses Uhrglas mit conc. Salzsäure übergossen und in diese Schwefelsäure gebracht wurde.

Das Cadmiumsalz, $(C_{15}H_{11}O_5)_2Cd \cdot 3H_2O$, bildet feine, gelbe Nadeln; bei seiner Darstellung aus Säure und Cadmiumcarbonat muss man letzteres sehr oft auskochen resp. viel Wasser anwenden um das Salz, welches wie das Bleisalz in der Hitze Neigung zum Schmelzen zeigt, in Lösung zu bringen; diese Eigenschaft, welche das Salz mit dem δ -benzallävulinsäuren Cadmium ¹⁾ theilt, erschwert die Analyse.

Analyse: Gefunden bei 100° Proc.: H_2O 7.28, Cd 14.44; ber. 7.63 resp. 15.78.

Die Oxydation der Difurfurallävulinsäure mit Kaliumpermanganat lieferte nur Ameisen- und Kohlensäure und keine Essigsäure, was zu Gunsten der von uns angenommenen Formel spricht.

Beweise für die Richtigkeit der letzteren hoffen wir bald beibringen zu können und ferner führen wir an, dass höchst wahrscheinlich sich die β - δ -Säure auch leicht durch Condensation der β -Säure, Schmelzpunkt 153°, mit Furfurol in alkalischer Lösung gewinnen lassen wird ²⁾.

4. Ueberführung der β - und der δ -Furfurallävulinsäure durch Reduction in die entsprechenden Furfurylderivate.

Durch Reduction der Furfurallävulinsäuren mit Natriumamalgam erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute 2 Furfuryl- und eine Difurfuryllävulinsäure. Die δ -Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in 2—3 ccm langen, durchsichtigen, bei 98° schmelzenden Nadeln, das β -Derivat in ebenfalls weissen, körnigen Krystallen, bei langsamer Abscheidung in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 100—101°; die Difurfuryllävulinsäure, deren Darstellung anfangs einige Schwierigkeiten bot, bildet aus trockenem Schwefelkohlenstoff hübsche, zu Gruppen vereinigte, bei 71—72° schmelzende Formen.

Bei der Analyse wurden gefunden:

		I.	II.	I.	II.
β -Säure	C	61.06	61.07	H	6.09
δ - »		61.39	61.39		6.04
Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$		61.22			6.12
β - δ -Säure		65.19	64.75		5.60
Ber. für $C_{15}H_{16}O_5$		65.22			5.79.

Die 3 reducirten Säuren verbinden sich mit Phenylhydrazin zu gut krystallisirenden Verbindungen ³⁾.

Die auf Oeffnung der Furfurankerne gerichteten Versuche lieferten bis jetzt aus der δ -Furfurallävulinsäure einen sehr schön krystallisirenden Körper, über den wir später berichten werden.

¹⁾ F. Henke, loc. cit. S. 10.

²⁾ Auch andere Aldehydreste beabsichtigen wir auf diese Weise in die β -Säure einzuführen.

³⁾ Bei der (β - δ -) und δ -Furfurallävulinsäure scheint die Reaction nicht normal zu verlaufen.

Die Untersuchungen über Furfurallävulinsäuren, sowie die daraus abzuleitenden neuen Verbindungen werden fortgesetzt und möchten wir uns die Bearbeitung dieses Gebietes vorbehalten.

A n h a n g.

1. Unter den mitgetheilten Beobachtungen scheint die Bildung einer Difurfurallävulinsäure in alkalischer Lösung einigermaassen auffallend, da man nach der von F. Henke¹⁾ besonders betonten, auch von E. Erlenmeyer jun. und H. Erdmann nicht widerlegten Thatsache, dass sich δ -benzallävulinsaures Natron mit überschüssigem Benzaldehyd nicht weiter verbindet, dies nicht vermuthen sollte, wenn es auch von vornherein denkbar war, dass sich die Lävulinsäure gegen sauerstoffhaltige Aldehydreste, wie den des Furfurols, anders verhielte als gegen sauerstofffreie (Benzaldehyd) und wenn auch z. B. das Verhalten des Formaldehyds gegen Lävulinsäure nach Rave und Tollens²⁾ ein anderes ist als dasjenige des Benzaldehyds. Verhält sich das Furfuröl thatsächlich anders als die übrigen Aldehydreste, so lässt sich vielleicht auch noch eine Trifurfurallävulinsäure gewinnen.

Beachtung verdient, dass wir dieselbe Difurfuralsäure, allerdings nur in geringer Menge, jetzt auch unter den Producten der Condensation in saurer Lösung aufgefunden haben.

2. Nach Hantzsch³⁾ dem wir zahlreiche Synthesen von Furfuranderivaten verdanken, ist die durch concentrirte Schwefelsäure — allerdings erst beim Erwärmen — eintretende kornblumenblaue Färbung charakteristisch für die von ihnen Entdeckern dargestellten Difurfuranderivate: dieselbe prächtige Reaction giebt unsere Difurfurallävulinsäure in ausgezeichnetster Weise; sie lässt sich als Anhaltspunkt für die Trennung der δ - von der Difurfurallävulinsäure benutzen, denn so lange auch nur die geringste Spur von letzterer vorhanden ist, färbt sich auch die δ -Säure mit Schwefelsäure mehr oder weniger blau⁴⁾.

3. Der noch ausstehende Beweis für die Annahme, dass das oben beschriebene Phenol vom Schmelzpunkt 190⁰ wirklich ein Abkömmling des Ana-Oxycumarons ist, wäre deshalb von Interesse, weil die Bemühungen Hantzsch's⁵⁾ durch Einwirkung von Monochloracetessigäther auf Mononatriumresorcin Derivate des Ana-Oxycumarons

¹⁾ loc. cit. S. 28.


²⁾ Gütige Privatmittheilung, vergl. auch B. Tollens und P. Wigand, Ann. d. Chem. 265, 340. Zur Darstellung der Furfurallävulinsäuren scheint Barythydrat, dessen sich genannte Forscher bei Ihren Versuchen mit gutem Erfolge bedienten, weniger geeignet als Natronlauge.

³⁾ Diese Berichte 19, 2933; ferner E. Lang, daselbst S. 2937.

⁴⁾ Die Schwefelsäure lässt sich nach unseren bisherigen Beobachtungen nicht durch andere wasserentziehende Mittel ersetzen.

⁵⁾ Diese Berichte 19, 2930.

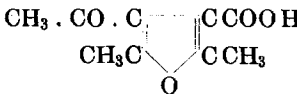
darzustellen, erfolglos geblieben sind; genannter Forscher erhielt unter den verschiedensten Versuchsbedingungen immer nur den *m*-Oxy-Methylcumarilsäureäther neben zwei Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäthyläthern, ferner durch Verseifung des ersteren die entsprechende Säure; bei der Destillation ging diese in *m*-Oxymethyl-

cumaron  über¹⁾. Hantzsch's Cumaronsynthesen

beruhen auf Bildung eines Furfuranringes, die unsrige auf einem Vorgang, welcher der von Fittig und Erdmann zuerst beobachteten Bildung des α -Naphthols aus Phenylisocrotonsäure entspricht²⁾.

Das *m*-Aceto-Ana-Oxycumaron entspricht, sofern die Acetylgruppe ausser Betracht bleibt, dem Oxythionaphten von A. Biedermann (diese Berichte 19, 1615, vergl. auch V. Meyer, die Thiophengruppe, Braunschweig 1888, S. 252); ein dem ersteren analoges Thiophenderivat, wird sich voraussichtlich durch Condensation von α -Thiophen- aldehyd und Lävulinsäure etc. gewinnen lassen.

4. Erwähnenswerth ist ferner ein Versuch G. Magnanini's³⁾ durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 200 bis

225° ein Furfuranderivat  darzustellen;

der entstandene Körper hatte allerdings die jener Formel entsprechende Zusammensetzung $C_9H_{10}O_4$, seine Constitution scheint jedoch noch nicht sicher ermittelt.

5. Bezüglich der von mir, später von Hrn. Erlenmeyer jun. beobachteten Bildung von Indigo aus *o*-Nitrobenzaldehyd und (roher) Lävulinsäure, stimme ich der von Hrn. Erdmann brieflich ausgesprochenen Ansicht bei, dass nicht diese Säure selbst, sondern ein derselben beigeesellter, event. daraus erst entstehender Körper die Farbstoffbildung veranlasse. In dem s. Z. (1885) nicht veröffentlichten Entwurf einer Abhandlung über fraglichen Gegenstand, habe ich dieselbe Vermuthung geäußert.

Stuttgart, techn. Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie, Januar 1893.

Ed. Kehrer.

¹⁾ Ein Ana-Oxycumaron ist der *m*-*a*-Dioxy-Methylcumarilsäureäther von E. Lang, diese Berichte 19, 2934.

²⁾ Diese Berichte 16, 43; Ann. d. Chem. 227, 242; bezügl. ähnlicher Synthesen vergl. H. Erdmann, Ann. d. Chem. 254, 183.

³⁾ Accad. dei Lincei Rend. [4] 4, 477; 5, 552; [5] 1, 169, 253; vergl. auch Chem. Centrbl. 1888, 888; 1889, 2, 118; 1892, 2, 67. 321. (G. Magnanini und M. Scheidt.)