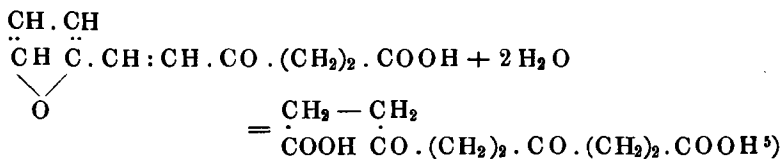
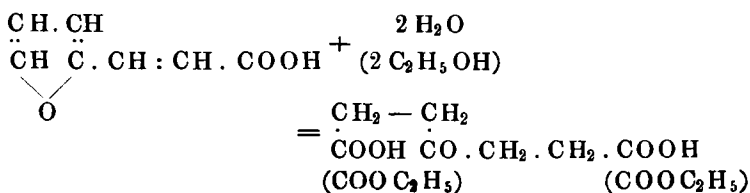


187. E. Hofacker und E. A. Kehrer: Ueber eine neue  
zweibasische Ketonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>.

(Eingeg. am 16. April.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns, gemeinschaftlich mit W. Kleberg<sup>1)</sup>, eine vorläufige Mittheilung über Furfurallävulinsäuren und einige ihrer Abkömmlinge. Durch die Erkrankung und das leider so früh erfolgte Hinscheiden des genannten geschätzten Mitarbeiters schritt die Fortsetzung der betreffenden Versuche nur langsam voran; wir haben dieselben wieder aufgenommen und richteten unsere Bemühungen zunächst auf die Verbesserung der Ausbeuten. Die sehr zeitraubenden Vorarbeiten machen es uns erst heute möglich, einige weitere Beobachtungen mitzutheilen, um damit den ungestörten Fortgang der Untersuchung zu sichern.

Bei der Condensation von Furfurol und Lävulinsäure verfolgten Ludwig und Kehrer den Zweck, durch Einwirkung von Salzsäuregas resp. Anlagerung von Wasser (bezw. Alkohol) den Furfuranring der Furfurallävulinsäuren auf ähnliche Weise zu öffnen, wie dies von W. Marckwald<sup>2)</sup> bei der Furfuracrylsäure geschehen ist. Dieses Ziel war vielleicht bei allen von uns dargestellten neuen Säuren erreichbar, am leichtesten jedoch, wie dies H. Erdmann<sup>3)</sup> in Uebereinstimmung mit unserer eigenen Ansicht zuerst ausgesprochen hat, wohl bei der  $\delta$ -Furfurallävulinsäure, da die Bildung des zu erwartenden Diketonsäureesters hier genau ebenso verlaufen kann, wie jene des Propionondicarbon- (Acetondiessig-, Hydrochelidon-) säureäthers aus der Furfuracrylsäure<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 345; vergl. auch diese Berichte 24, 2776, 4104 (A. Ludwig und E. A. Kehrer).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2813; 21, 1398.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3201.

<sup>4)</sup> W. Marckwald, loc. cit.

<sup>5)</sup> Die Oxylactonformel für die Lävulinsäure lassen wir der Einfachheit wegen zunächst ausser Betracht.

Die angestellten Versuche ergaben aus der  $\beta$ -Säure ein dunkles, zur weiteren Untersuchung vorerst nicht einladendes Oel; die  $\delta$ -Säure lieferte dagegen bei der Behandlung mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung einen leicht und sehr schön krystallisirenden Körper<sup>1)</sup>.

Wir entschlossen uns deshalb, die Reaction zunächst an der  $\delta$ -Furfurallävulinsäure zu studiren; vor allem anderen musste eine einfachere Darstellungsweise, sowie eine weniger mühevollere Trennung von der gleichzeitig entstehenden  $\beta$ - $\delta$ -Säure ermittelt werden, was mittels des nachstehend beschriebenen Verfahrens gelang:

46.4 g Lävulinsäure in 500 ccm Wasser gelöst wurden in einem 2 l-Kolben mit einer Lösung von 38.4 g Furfur in 50 ccm Alkohol (96 Vol.-Proc.) auf 56° erhitzt und sodann mit 30 g Natronhydrat in 300 ccm Wasser versetzt; falls die Temperatur des Gemenges hierbei — wie gewöhnlich bei Anwendung kalter Lauge — unterhalb 60° blieb, erhitzen wir bis dahin und erhielten durch sofortiges Entfernen der Flamme die Temperatur genau 5 Minuten auf der bezeichneten Höhe. Nach Ablauf dieser Zeit rief ein Tropfen der Flüssigkeit, wie schon früher<sup>2)</sup> angegeben, auf blauem Lackmuspapier deutlich grüne Färbung hervor. Nachdem das Gefäss unter dem Wasserhahn möglichst schnell auf die Temperatur des Leitungswassers abgekühlt worden, giesst man die Lösung in eine geräumige Schale und setzt unter beständigem Umrühren so lange verdünnte reine Salzsäure (1 Vol. conc. HCl: 4 Vol. H<sub>2</sub>O) hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. Der gesammte ausfallende, zunächst ölige Niederschlag wird nach einigem Stehen unter der Flüssigkeit durch anhaltendes Rühren zum Erstarren gebracht: man vereinigt ihn mit dem aus den sauren Mutterlaugen sich nach längerem Stehen abscheidenden Antheil und befreit die Masse durch Auswaschen mit Wasser von anhaftender Salzsäure.

Das anfangs gelb gefärbte, beim Liegen an der Luft braun werdende Product — ein Gemenge von  $\delta$ -Furfural- mit  $\beta$ - $\delta$ -Difurfurallävulinsäure — behandelten wir behufs Trennung beider wiederholt mit heissem, aber nicht kochendem Wasser, wobei vorwiegend die  $\delta$ -Säure in Lösung geht; die Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis die von der im heissen Wasser schmelzenden Substanz ausgehende Wolken- bzw. Fadenbildung aufhört und der Rückstand ( $\beta$ - $\delta$ -Säure) nicht mehr schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 351 (Kehror und Kleberg).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2776 (Ludwig und Kehrer). — Die Ursache der Grünfärbung beruht offenbar auf dem Umstande, dass die stark alkalische, grün opalescirende Lösung an sich eine eigenthümlich gelb- bis weinrothe Farbe zeigt.

Das aus den erkalteten wässrigen Auszügen ausfallende Säuregemenge unterwarfen wir wiederholt derselben Behandlung; es empfiehlt sich, auf kochendem Wasserbade zu arbeiten, um eine sorgfältige Trennung der wässrigen Auszüge von der am Boden bleibenden dunkel gefärbten öligen Schicht zu bewirken, was, falls die Flüssigkeit nicht zu heiss geworden ist, durch Decantiren eventuell Filtriren durch einen Baumwollenbausch leicht erreicht wird.

Sobald sich das Product ohne jeglichen Rückstand in Wasser löst, digerirt man längere Zeit mit Thierkohle, filtrirt durch einen erwärmten Trichter und lässt erkalten. Die so gewonnene Säure bildet lange, büschelförmig vereinigte, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 115—116<sup>0</sup><sup>1)</sup>; letzterer bleibt derselbe, auch wenn man die Säure behufs weiterer Reinigung noch mit viel Aether und Thierkohle umkrystallisirt, worauf sie in den von Ludwig und Kehler<sup>2)</sup> beschriebenen, weissen resp. ganz schwach gelblichen Prismen erhalten wird.

Bei genauem Einhalten obiger Vorschrift beträgt die Ausbeute aus 4 Versuchen regelmässig ca. 296 g lufttrocknen Rohproducts; nach der Reinigung verbleiben nur 20—22 g zur weiteren Verarbeitung genügend reiner  $\delta$ -Furfurallävulinsäure.

#### Oeffnung des Furfurankerns.

Behufs Sprengung des Furfuranringes verfahren wir anfangs in derselben Weise, wie W. Marckwald<sup>3)</sup> bei der Furfuracrylsäure, später einfacher, wie folgt: Wir leiteten in eine Lösung von 5 g  $\delta$ -Furfurallävulinsäure in 20 ccm Alkohol einen kräftigen Strom von Salzsäuregas; die sich stark erheizende Flüssigkeit nimmt allmählich eine braune, dann schön dunkel-olivgrüne, schliesslich schwarze Farbe an; nach ca. 30 Minuten zeigt das schwarze Gemisch einen deutlich violetten Stich und starke Verharzung, womit die Einwirkung als beendigt betrachtet werden kann. Die noch einige Stunden sich selbst überlassen gebliebene Masse befreiten wir auf dem Wasserbade von Alkohol und Salzsäure, machten den Rückstand mit Natronlauge (schliesslich mit Sodalösung) alkalisch und schüttelten, nachdem die vorhandene Harzmasse möglichst zerkleinert worden war, wiederholt mit Aether aus.

Die mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Verdunsten durch dunkelbraune, harzige Schmierer verunreinigte dünne Blättchen, deren Reinigung anfangs die grössten Schwierigkeiten bereitete; schliesslich gelang diese durch öfteres

<sup>1)</sup> Ludwig und Kehler, diese Berichte 24, 2777, fanden den Schmelzpunkt früher etwas niedriger, bei 113<sup>0</sup>.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 2813.

Ausziehen des vollkommen ätherfreien Productes mit leicht flüchtigem, heissen Petroläther. Die Verunreinigungen blieben als gelbbraune, flüssige Massen am Boden des Gefässes, während aus den decantirten farblosen Lösungen sich in kürzester Zeit schneeweisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $46^{\circ}$  abschieden.

Die Analyse dieses Körpers führte zur Formel des Diäthyläthers einer *p*- $\varphi$ -Diketosebacin-(normalen Dilävulin- oder Acetonylaceton-diessig-) -säure:  $\text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{C H}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{C H}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C C H}_2)_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$  1).

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ .

Procente: C 58.71, H 7.75.

Gef. » » 58.74, 58.86, 58.75, » 7.84, 7.89, 7.82.

Der Ester löst sich äusserst leicht in Aether, leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser, in welchem er beim Erhitzen zu einem schwach gelblich gefärbten Oel zusammenschmilzt. Beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung des reinen Körpers erhält man grosse, farblose, wasserhelle, aufeinander gelagerte, anscheinend rhombische Tafeln.

Der auf dieselbe Weise darstellbare Dimethyläther vom Schmp.  $92^{\circ}$  (genauere Angabe vorbehalten) wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem, leicht flüchtigem, mit einer zur Lösung eben genügenden Menge Benzol versetzten Petroleumäther und Thierkohle gereinigt. In Aether ist er bedeutend schwerer löslich als der Diäthyläther, dem er im Aeusseren ziemlich ähnlich ist.

Beide Ester, besonders der Aethyläther, besitzen im Gegensatz zur Säure einen ungemein bitteren Geschmack.

Die Ausbeuten sind leider sehr gering und auch bei gleichmässigem Arbeiten schwankend; die Ursache hiervon liess sich bis jetzt nicht ermitteln. Bestenfalls erhielten wir aus 5 g  $\delta$ -Furfurallävulin-säure 1.8 g Rohproduct.

#### Darstellung der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

Die Verseifung der Ester gelingt am besten durch kurzes Erhitzen mit concentrirter reiner Salzsäure auf dem Wasserbade; der je nach Reinheit des Ausgangsmaterials mehr oder weniger gefärbte Kolbeninhalt wird durch Abdampfen von überschüssiger Salzsäure befreit und die sich aus dem erkalteten Rückstand nach kurzer Zeit als Krystallbrei abscheidende Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Sie schmilzt bei  $156$ — $157^{\circ}$ , ist in kaltem Wasser leicht, in heissem sehr leicht löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Chloroform auch bei längerem Erwärmen fast unlöslich; von kaltem Alkohol, Aceton, Essigäther wird

1) Vergl. H. Erdmann, diese Berichte 24, 3204.

sie wenig, in der Wärme leicht aufgenommen. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in schneeweissen Blättchen oder Schüppchen. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, färbt sich mit conc. reiner Schwefelsäure gelb, verbrennt auf dem Platinblech nach dem Schmelzen mit weissem Rauch ohne charakteristischen Geruch; beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung findet starke Reduction unter Bräunung der Flüssigkeit statt; ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte anscheinend nicht verändert; bei der Behandlung mit Jod und Kalilauge bildet sich kein Jodoform. Als Ketonsäure giebt sich die Säure dadurch zu erkennen, dass sie mit Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung ein rasch erstarrendes Hydrazon liefert.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_6$ .

Procente: C 52.15, H 6.13.  
Gef. » » 52.10, 52.16, » 6.19, 6.27.

Das neutrale, amorph ausfallende Silbersalz ist in kaltem Wasser leicht löslich. Das Zinksalz bildet silberweisse Blättchen.

Die Säure zeigt in manchen Eigenschaften unverkennbare Aehnlichkeit mit der Hydrochelidon- (Acetondiessig-, Propionondicarbon-) säure<sup>1)</sup>.

Weit weniger glatt verläuft die Verseifung der von uns als  $\gamma$ - $\phi$ -Diketosebacinsäurediäthyläther bezeichneten Verbindung mit alkoholischem Kali, insbesondere bei zu langem Erhitzen und Ueberschuss von Alkali<sup>2)</sup>; man erhält ein nach dem Ansäuern nur schwer erstarrendes Product, welches sich als ein Gemenge von zwei Säuren, der oben beschriebenen und einer Säure vom Schmp. 89—90° erwies.

Letztere gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether; die *n*-Dilävlinsäure bleibt in der wässrigen Lösung, aus der sie leicht abgeschieden werden kann.

Die bei 89—90° schmelzende Säure findet sich auch in den von der Sprengung des Furfurankerns herrührenden alkalischen Laugen vor; wir gewannen sie aus denselben durch Abdampfen der mit Salzsäure übersättigten Lösungen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Aether oder Alkohol und Umkrystallisiren der aus dem Lösungsmittel hinterbleibenden Säure mit heissem Wasser. Die noch nicht näher untersuchte Verbindung giebt ein gut krystallisirendes Kalk- und Zinksalz.

Stuttgart, Technische Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie, April 1895.

<sup>1)</sup> L. Haitinger und A. Lieben, *Monatsh.* 5, 353 (1884). W. Marckwald, diese *Berichte* 20, 2813; 21, 1398. J. Volhard, *Ann. d. Chem.* 253, 206; 267, 48. A. Michael, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 44, 118.

<sup>2)</sup> Dieser uns anfänglich nicht bekannte Umstand verursachte einen sehr erheblichen Verlust an dem so mühsam zu beschaffenden Material, wodurch die Arbeit eine wesentliche Verzögerung erlitt.