

68. S. S. Sandelin: Ueber Furbernsteinsäure.

(Eingegangen am 8. Februar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich vorläufig über die Furbernsteinsäure, $C_4H_3O \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und einige ihrer Derivate berichtet. Es war damals meine Absicht, durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf dieselbe ein fur-substituirtes Derivat des Thiophens darzustellen. Indessen zeigte sich bald, dass die Säure bei dieser Reaction vollständig zersetzt wurde, was bei der bekannten Unbeständigkeit des Furanrings nicht ganz unerwartet war. Statt dessen wurde die Furbernsteinsäure eingehender studirt. Zur Ergänzung der in jener Mittheilung angegebenen Resultate seien jetzt die übrigen Ergebnisse der Untersuchung über die Säure, sowie der bei Einwirkung von Cyankalium auf Furalmalonsäureester erhaltenen Producte in Kürze mitgetheilt²⁾.

Nachdem gezeigt worden war, dass das Furalmalonsäureester, $C_4H_3O \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$, im Gegensatz zum Benzalmalonsäureester³⁾ freie Blausäure nicht addirt, wurde die Einwirkung von 1 Mol. Furalmalonsäureester (in Alkohol gelöst) auf 1 Mol. in Wasser gelöstes Cyankalium untersucht. Nach 7-stündigem Erhitzen auf 60° wurde, unter Abscheidung von Kaliumbicarbonat, ein dickflüssiges Oel erhalten, dessen Haupttheil unter 33 mm Druck bei 174.5° constant sott. Dieses zeigte einen schwachen, an Theer erinnernden Geruch; frisch destillirt, war es schwach gelb gefärbt, nahm aber bald, auch im zugeschmolzenen Rohr, eine braune Farbe an. Beim Einwirken eines Ueberschusses von Barythydrat wurde Furbernsteinsäure erhalten, bei der Anwendung der berechneten Menge des Reagens entstand Furecyanpropionsäure (siehe unten). Die Analysen zeigten, dass in dem Oel β -Fur- β -cyanpropionsäureester, $C_4H_3O \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, vorlag.

0.6190 g Sbst.: 38.0 ccm N (21.5° , 765.8 mm). — 0.2239 g Sbst.: 0.5080 g CO_2 , 0.1205 g H_2O .

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.17, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 61.88, » 5.98, » 7.05.

Bei 24-stündiger Einwirkung von 1 Mol. Furalmalonsäureester (in Alkohol gelöst) auf 2 Mol. wässrige Cyankaliumlösung wurde, unter Abscheidung von wenig Kaliumcarbonat, neben viel Nebenproducten wenig (25 pCt. der Theorie) β -Fur- β -cyanpropionsäure, $C_4H_3O \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, erhalten. Die Säure

¹⁾ Diese Berichte 31, 1119.

²⁾ Diese Versuche sind vollständig in meiner im Schwedischen erschienenen Dissertation beschrieben (Helsingfors 1899).

³⁾ Bredt u. Kallen, Ann. d. Chem. 293, 342.

krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 109° schmelzen; dieselbe ist löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

0.1877 g der Säure verbrauchten beim Titriren 11.1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge; ber. 11.4 ccm. — 0.3436 g Sbst.: 25.1 ccm N (18.5° , 768 mm). — 0.3247 g Sbst.: 0.6681 g CO_2 , 0.1289 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.53.
Gef. » 57.93, » 4.55, » 8.55.

Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die Säure leicht zu Furbernsteinsäure verseift. Die Baryum- und Calcium-Salze sind in Wasser sehr leicht löslich; das Silbersalz zeigt sich als ungemein zersetzlich und in Wasser unlöslich.

Beim Lösen der Säure in heissem Wasser wurden breite, farblose Nadeln erhalten, welche bei 155° schmolzen. Dieser in Aether und Benzol unlösliche Körper zeigte beim schwachen Erwärmen mit Kalilauge eine starke Ammoniakentwicklung; derselbe ist wahrscheinlich durch Addition von Wasser an obengenannte Nitrilsäure entstanden und stellt somit das Monoamid der Furbernsteinsäure dar: $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Analysen stimmen damit überein:

0.2008 g Sbst.: 13.0 ccm N (19° , 739.3 mm). — 0.1444 g Sbst.: 0.2770 g CO_2 , 0.0688 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4$. Ber. C 52.46, H 4.92, N 7.65.
Gef. » 52.31, » 5.29, » 7.26.

Hinsichtlich der Furbernsteinsäure und deren Verhalten verweise ich auf meine frühere Mittheilung. — Das Silbersalz wurde als weisser, lichtempfindlicher, gelatinöser Niederschlag, welcher von heissem Wasser zersetzt wird, aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat gefällt.

0.5582 g Sbst.: 0.2937 g Ag.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{Ag}_2$. Ber. Ag 52.94. Gef. Ag 52.61.

Das Kaliumsalz wurde beim Verseifen des Aethylesters mit absolutem alkoholischem Kali als undeutlich krystallinische Masse erhalten.

0.1063 g Sbst.: 0.0712 g K_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{K}_2$. Ber. K 30.00. Gef. K 30.00.

Furbernsteinsäurediamid,
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,

wurde durch Einwirkung von concentrirter Ammoniaklösung auf den Methylester erhalten. Dasselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Blättchen, welche oberhalb 220° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in Alkohol kaum löslich, unlöslich in Aether; beim

Behandeln mit kalter, verdünnter Salzsäure wird er nicht verändert; Kalilauge verseift ihn beim Erwärmen unter Rückbildung von Furfurbernsteinsäure.

0.1596 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 759 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.18.

Es seien noch das Dihydrasid der Furfurbernsteinsäure und dessen Dibenzalverbindung erwähnt. Das Hydrasid wurde nach der gewöhnlichen Methode aus Furfurbernsteinsäureäthylester und Hydrazinhydrat dargestellt. Nach der Bearbeitung des Reactionsproductes mit absolutem Alkohol, Waschen mit Alkohol und Aether, Lösen in 96-proc. Alkohol und Ausfällen mit Aether wurde das reine Hydrasid als weisses Pulver erhalten, welches bei 159—161° schmolz. Dasselbe löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, ist schwer löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether.

0.1595 g Sbst.: 36.6 ccm N (17.5°, 755 mm).

$C_9H_{12}N_4O_2$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.49.

Die Dibenzalverbindung des Hydrasids scheidet sich beim Schüttern der wässrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrasid mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd als weisses Pulver aus. Nach dem Umkrystallisiren aus 80-proc. Alkohol schmilzt der Körper bei 199—200°.

0.2482 g Sbst.: 31.2 ccm N (15.5°, 761.1 mm).

$C_{22}H_{20}N_4O_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.76.

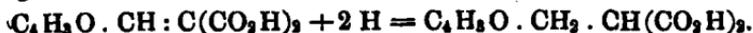
Chemisches Laboratorium der Universität Helsingfors.

69. S. S. Sandelin: Ueber Furfurylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Im Zusammenhang mit voranstehender Arbeit — Versuchen zur Darstellung des Furthiänylmethans — habe ich die Furfurylbernsteinsäure dargestellt. Diese Arbeit, welche bereits zusammen mit der vorigen in schwedischer Sprache publicirt worden ist, mag nachfolgend in aller Kürze mitgetheilt werden.

Die Furalmalonsäure nimmt, wie Marckwald¹⁾ gezeigt hat, beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser leicht Wasserstoff auf und geht in Furfurylmalonsäure über:



Durch Esterification, Combiniren mit Chloressigester, Verseifen des entstandenen Furfuryläthenyltricarbonsäureäthylesters und Ab-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1080.