

Phenyl-phenazonium-Salze (l. c. S. 344), wird auf die Existenz chromoisomerer Phenazonium-Salze hingewiesen; denn es kann nach meinen Untersuchungen über die polychromen Acridonium-Salze kaum zweifelhaft sein, daß die große optische Verschiedenheit zwischen dem fast schwarzen Jodid der methylierten Base und dem orangen Jodid der phenylierten Base durch die Annahme von mindestens zwei chromoisomeren Salzreihen zu erklären sein dürfte.

Ich beabsichtige übrigens nicht, mit dieser das Arbeitsgebiet des Hrn. Kehrmanн berührenden Frage mich weiter zu beschäftigen, möchte aber zu der Erklärung des Hrn. Kehrmanн, daß er nunmehr der sogenannten Chromoisomerie der Acridinsalze experimentell näher treten werde (was ihm unbenommen bleibt), doch wenigstens Folgendes bemerken: Da diese Ankündigung von dem Standpunkte aus erfolgt ist, die Polychromie der Acridonium-Salze, ohne Beachtung meiner zahlreichen Isomeriebeweise, durch die Chinhydrontheorie zu erklären, so wäre es mindestens angemessen gewesen, die Richtigkeit dieser Theorie zuerst auf dem eigenen Arbeitsgebiete experimentell zu prüfen, als statt dessen zugunsten einer von Anfang an unbewiesenen und jetzt sogar als unrichtig erwiesenen Theorie, die Versuche eines Dritten mit den daraus abgeleiteten Folgerungen in Zweifel zu ziehen.

Tatsächlich gilt also Folgendes:

Die von Hrn. Kehrmanн »sogenannte« Chromoisomerie der Acridonium-Salze bleibt, ohne der Nachprüfung zu bedürfen, bestehen und ist nicht durch Kehrmanнs sogenannte Chinhydron-Theorie zu ersetzen. Letztere gilt nicht einmal für die Phenazonium-Salze, fällt also auch für die Erklärung der dunkelfarbigem Azonium-Salze vollkommen hinweg. Hierfür kommt gerade umgekehrt die von Hrn. Kehrmanн angezweifelte Chromoisomerie in Betracht.

247. Heinrich Wienhaus und Hermann Sorge: Die Hydrirung der Brenzschleimsäure.

[Aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Mai 1913.)

Nur in wenigen Fällen ist es gelungen, mit naszierendem Wasserstoff den Furan- in den Tetrahydrofuran-Ring überzuführen. Im Falle der Furan-dicarbonsäure-(2.5) (Dehydroschleimsäure) ergibt die Reduktion mit Natriumamalgam zwei stereoisomere Dihydro-furan-dicarbonsäuren-(2.5); erst nach einer durch längeres

Kochen mit Alkali bewirkten Verschiebung der Äthylenbindung zum Carboxyl hin läßt sich mit Hilfe von Natriumamalgam eine Aufnahme von zwei weiteren Wasserstoffatomen zu den beiden stereoisomeren Tetrahydro-furan-dicarbonsäuren-(2.5) erzwingen. Von der Brenzschleimsäure erwähnt B. Tollens¹⁾, daß sie nach der Behandlung mit Natriumamalgam, wie es schon 36 Jahre früher Schmelz und Beilstein angegeben haben, unverändert zurückgewonnen und von anderen reduzierenden Metallen entweder ebenfalls nicht angegriffen oder aber (in Mischungen mit konzentrierter Salzsäure) in humin- und harzartige Massen verwandelt wird. In neuester Zeit beobachtete E. Fischer, daß die Brenzschleimsäure von Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung sehr langsam angegriffen wird und Produkte liefert, über die noch keine Angaben gemacht sind²⁾.

Die katalytische Reduktion ist in der Furan-Reihe bisher nur nach dem älteren Verfahren von Sabatier und Senderens durch Destillation von Furfuran³⁾, Furfurol und Furfuralkohol⁴⁾ mit Wasserstoff über Nickel versucht worden. Auf diese Weise wird zwar eine Anlagerung von Wasserstoff an die beiden Äthylenbindungen des Furan-Ringes erreicht, doch entsteht durch Ringsprengung eine große Menge von allerlei Nebenprodukten, auch bleibt beim Furfuran viel Material unangegriffen, während beim Furfurol noch die Aldehyd- und beim Furfuralkohol die Alkohol-Gruppe der Reduktion anheimfällt.

Die Hydrierung mit Hilfe von fein verteilten Metallen der Platingruppe, die bei normaler Temperatur vor sich geht und leicht messend zu verfolgen ist, versprach besseren Erfolg. In der Tat haben wir an einer Anzahl von Substanzen beobachtet, daß der Furan-Ring unter den üblichen Bedingungen — ohne Anwendung von Druck — willig Wasserstoff aufnimmt. Die Beschreibung der übrigen Versuche einer späteren Mitteilung vorbehaltend, berichten wir zunächst über Darstellung und Eigenschaften der noch unbekannt⁵⁾

¹⁾ B. 34, 3462 [1901]. Siehe dort auch die in Betracht kommenden älteren Literaturstellen.

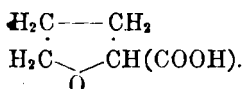
²⁾ B. 45, 2458 Anm. 5 [1912]. Wie wir erfahren, hat diese Reduktion zu einem bisher nicht näher untersuchten Öle geführt. Durch Überlassung des vorliegenden Gebietes ist uns von Sr. Exzellenz Hrn. Geh. Rat Fischer ein außergewöhnliches Entgegenkommen bewiesen worden.

³⁾ A. Bourguignon, C. 1908, I, 1630.

⁴⁾ M. Padoa und U. Ponti, C. 1907, I, 570.

⁵⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Verbindung in dem Säuregemisch enthalten war, das Limpricht (A. 165, 278 [1873]) durch Kochen von Muconsäure mit Barytwasser erhielt. Wenigstens weist die Analyse einer

Tetrahydro-brenzschleimsäure oder Tetrahydro-furan-carbonsäure-(2) (Tetramethylenoxyd- α -carbonsäure),



Wir haben die freie Brenzschleimsäure¹⁾ in der Apparatur von Paal und nach dem besonderen Verfahren von Skita hydriert.

Beim ersten Versuche lösten wir 1.12 g ($1/100$ Mol) Säure unter gelindem Erwärmen in 30—35 ccm Wasser und gaben 5 ccm einer etwa vierprozentigen Palladiumchlorür-Lösung mit Gummi arabicum zu. In der Ente geschüttelt, nahm die Mischung binnen 40 Minuten 550 ccm Wasserstoff auf. Als dann die Absorption stockte, wurden neue 5 ccm der Palladiumchlorür-Lösung nachgesogen, worauf sogleich noch 25 ccm Wasserstoff verschwanden, ohne daß aber im Laufe einer Stunde eine weitere Absorption wahrzunehmen gewesen wäre.

575 ccm (20°, 730 mm) sind 502 ccm (0°, 760 mm). Da bei anderer Gelegenheit festzustellen war, daß 10 ccm der 4-prozentigen Palladiumchlorür-Lösung 50—60 ccm Wasserstoff für sich in Anspruch nehmen, so ist die für $1/100$ Mol Brenzschleimsäure und zwei Äthylenbindungen theoretisch zu erwartende Absorption von 448.4 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) erreicht worden.

Zum Zwecke bequemerer Isolierung der hydrierten Säure vermieden wir bei Versuchen etwas größeren Maßstabes (50 g, 2 l-Ente) den Zusatz des Schutzkolloides. Das eine Mal blieb dabei das Palladium bis zum Schluß der Reaktion kolloidal in Lösung, das andere Mal (bei Anwendung reinerer Säure) fiel es flockig aus, ohne seine Wirksamkeit einzubüßen. Immerhin dauerte die Hydrierung nun verschieden lange; sie wurde nach ein oder zwei Tagen unter Druck weitergeführt bis zum Sättigungspunkte.

Die vom Palladium abfiltrierte Lösung wurde mit Soda neutralisiert und eingedampft. Wegen der geringen Löslichkeit des tetrahydro-brenzschleimsäuren Natriums in Alkohol ist eine Trennung vom Chlornatrium mit diesem Mittel nicht empfehlenswert. Der Salzurückstand wurde mit mittelstarker Schwefelsäure zerlegt, die organische

Silbersalz-Fraktion aus der flüssigen Säure auf die Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ hin, auch ist ein Übergang von der Muconsäure zur Tetrahydro-brenzschleimsäure theoretisch leicht zu deuten. Wir haben die Absicht, dieser Frage noch experimentell näher zu treten.

¹⁾ Das Furfurol, welches uns als Material zur Gewinnung der Brenzschleimsäure nach Volhards Vorschrift diente, stellten wir gelegentlich einmal selbst dar durch Destillation von 1 kg Gerstenstroh mit starker Salzsäure aus einer großen Glasretorte; die Ausbeute war 3% des Strohs. Hrn. stud. rer. nat. Fritz Stern danken wir für seine Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Säure in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. $\text{Sdp.}_{14} = 131^\circ$, $\text{Sdp.}_{25} = 145^\circ$. Das wasserklare Destillat wurde beim Abkühlen in fester Kohlensäure nur glasartig, erstarrte dann aber in Winterkälte freiwillig zu harten, fast würflichen Rhomboedern, deren Kantenlänge bis zu 2 cm betrug. Schmp. 21° . Die Säure ist gegen Permanganat-Lösung recht beständig und entfärbt sie als Alkalisalz erst in ebensoviel Minuten, wie die Brenzschleimsäure in Sekunden.

0.1200 g Sbst.: 0.2280 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . Bei Titration gegen Phenolphthalein 0.2008 g Sbst.: 17.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 51.70, H 6.95.

Gef. » 51.82, » 7.10.

Äquiv.-Gew. Ber. 116.06. Gef. 116.07.

Die Salze der Tetrahydro-brenzschleimsäure mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Natriumsalz wurde beim langsamen Eindunsten der Lösung in klaren, dünnen Täfelchen erhalten, die sich in Alkohol ziemlich schwer lösten. Das Kaliumsalz erstarrte nach völligem Eindunsten seiner Lösung schließlich zu einer weißen Krystallmasse. Aus der ätherischen Lösung der Säure mit Ammoniakgas gefällt, bildete das Ammoniumsalz krystallinische Flocken. Eine mit Bariumcarbonat digerierte wäßrige Lösung der Säure hinterließ beim Eindampfen das Bariumsalz als porzellanartige, stellenweise sphärokrystallinische Masse. Auch das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich; beim Eindampfen entstand ein Silberspiegel, schließlich schieden sich Kryställchen ab.

Durch Erwärmen der Tetrahydro-brenzschleimsäure mit Phosphortrichlorid¹⁾ stellten wir ihr Chlorid und aus diesem mit kalter, konzentrierter Ammoniak-Lösung ihr Amid dar; nebenher schien etwas Nitril gebildet worden zu sein. Dasselbe Amid -- und nicht, wie man auch hätte erwarten können, isomere Verbindungen wie Pyrrolidin- α carbonsäure (Prolin), Oxyhydro-pyridin²⁾ oder dergl. -- erhielten wir nach der Methode von A. W. Hofmann durch mehrstündiges Erhitzen des in angegebener Weise bereiteten Ammoniumsalzes im Druckrohr auf 200° ; der Röhreninhalt war ein klares, braunes Öl, das nach Aufnahme im Äther (unter Zuhülfenahme von Chloroform) mit geschmolzener Pottasche getrocknet wurde. Das Tetrahydro-brenzschleimsäure-amid bildet geruchlose, weiße, glänzende Blättchen (aus Äther), die in Äther schwer, in Chloroform und Wasser leicht löslich sind und neutral reagieren. Richtige Analysenresultate wurden erhalten, nachdem das Amid im Vakuum destilliert worden war. $\text{Sdp.}_{20} = 135-140^\circ$. Schmp. 80° . (Ein Gemisch von Proben beider Bereitungsweisen schmolz nicht niedriger.)

¹⁾ Nach O. Aschan, B. 31, 2344 [1898].

²⁾ Vergl. Emil Fischer, Kurt Heß und Alex Stahlschmidt, B. 45, 2456 [1912]: Verwandlung der Dihydrofuran-dicarbonensäure in Oxy-pyridin-carbonsäure.

