

616. Ludwig Knorr: Synthese von Furfuranderivaten aus dem Diacetbernsteinsäureester. ¹⁾

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. December.)

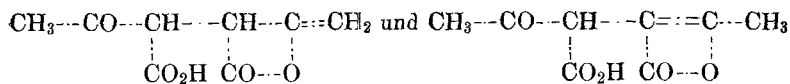
Vor einiger Zeit ²⁾ habe ich gelegentlich der Mittheilung einer Synthese von Pyrrolderivaten die Hoffnung ausgesprochen, durch Wasserabspaltung aus dem Diacetbernsteinsäureester zu einem Furfuranabkömmling zu gelangen.

Ich habe auf diesem Wege in der That Furfuranderivate erhalten und theile meine Resultate, obschon dieselben noch keineswegs abgeschlossen sind, schon jetzt der Gesellschaft mit, da dieselben die jüngst von Paal gegebene Auffassung der Pyrotritisäure als Dimethylfurfurancarbonsäure in willkommener Weise unterstützen.

Bei der Schwefelsäurespaltung des Diacetbernsteinsäureesters hatte Harrow ³⁾ den Carbopyrotritisäureester, C₁₀H₁₂O₃, und Derivate desselben, die Carbopyrotritisäure, C₈H₈O₅, und den Pyrotritisäureester, C₉H₁₂O₃, erhalten.

Derselbe Carbopyrotritisäureester bildet sich auch, wie ich gefunden habe, beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters für sich auf 200⁰ und bei der Behandlung desselben mit starker Salzsäure in der Kälte.

Anders jedoch wirken die concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Phosphorsäure in der Kälte ein. Sie entziehen dem Diacetbernsteinsäureester ein Molekül Wasser und verwandeln ihn in den Diäthylester der Carbopyrotritisäure, welche demnach entgegen den von Harrow und Baeyer aufgestellten Formeln



als Dicarbonsäure aufgefasst werden muss.

Der Carbopyrotritisäurediäthylester hat den Charakter eines Ketonsäureesters völlig verloren, er ist unlöslich in Alkali und reagirt nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Sein ganzes Verhalten,

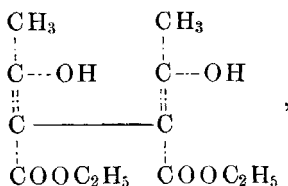
¹⁾ Den zu dieser und der folgenden Arbeit verwandten Acetessigester verdanke ich der Direktion der Höchster Fabrik »Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning«, welche mir ausreichende Quantitäten von demselben mit grösster Liberalität zur Verfügung stellte. Ich sage derselben für ihr freundliches Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank. Knorr.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1635.

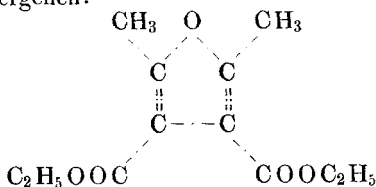
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

seine Bildungsweise und der glatte Uebergang der Carbopyrotritisäure in Pyrotritisäure lassen ihn als Diäthylester einer Furfurandicarbonsäure erscheinen. Die Bildung dieses Körpers aus dem Diacetbernsteinsäureester ist wohl in folgender Weise zu interpretieren:

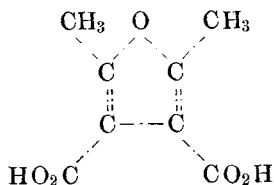
Denkt man sich den Diacetbernsteinsäureester unter dem Einflusse der concentrirten Schwefelsäure durch Wasseraddition und -Abspaltung in die labile Form übergeführt,



ähnlich wie dies Hantzsch für den Acetessigester nachgewiesen hat, so kann derselbe leicht durch Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylen in ein Furfuranderivat, den Dimethylfurfurandicarbonsäureester, übergehen:



Für die Carbopyrotritisäure, welche durch Verseifung dieses Esters glatt gewonnen wird, ergibt sich dann die Formel einer Dimethylfurfurandicarbonsäure von folgender Structur:



Im Folgenden gebe ich in aller Kürze das experimentelle Material dieser Arbeit.

Verhalten des Diacetbernsteinsäureesters beim Erhitzen.

Diacetbernsteinsäureester wurde im Oelbade einige Zeit auf 200° erhitzt. Es machte sich alsbald eine geringe Alkoholentwicklung bemerkbar und die Reaktionsmasse nahm eine dunkle Farbe an.

Sobald die Alkoholabgabe aufhörte, wurde die Reaktion unterbrochen und die erkaltete Schmelze mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so glitzernde, flache Nadeln erhalten,

welche in Zusammensetzung und Eigenschaften völlig mit der von Harrow beschriebenen Carbopyrotritarestersäure (Dimethylfurfurandicarbonestersäure) übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$
C	56.18	56.60 pCt.
H	5.69	5.66 »

Der Schmelzpunkt wurde auch nach viermaligem Umkrystallisiren, vielleicht wegen Spuren beigemengter Carbopyrotritarsäure etwas zu hoch, bei 109° gefunden.

Die Dimethylfurfurandicarbonestersäure entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Alkoholaustritt.

Wahrscheinlich verläuft diese Reaktion aber in 2 Phasen, indem sich zuerst unter Wasseraustritt der Dimethylfurfurandicarbonsäurediäthylester bildet, der durch das Wasser im *status nascens* zur Estersäure verseift wird.

Diacetbernsteinsäureester und concentrirte Salzsäure.

Der Diacetbernsteinsäureester löst sich in concentrirter Salzsäure leicht auf. Nach einigen Stunden scheiden sich aus der Lösung feine, seidenweiche Nadeln ab, und bald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei solcher Krystalle, welche auf Asbest abgesogen, mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, den Schmp. $82-83^{\circ}$ und die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_5$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	56.38	56.60 pCt.
H	5.71	5.66 »

Auf diesem Wege hatte sich also ebenfalls die Dimethylfurfurandicarbonestersäure gebildet. Auch bei dieser Reaktion entsteht als Zwischenprodukt der Diäthylester, der durch Verseifung weiter in die Estersäure übergeführt wird.

Wird der Diacetbernsteinsäureester mit starker Salzsäure nur kurz aufgekocht, so entsteht als Hauptprodukt der im Folgenden eingehender beschriebene Carbopyrotritarsäurediäthylester neben etwas Pyrotritarsäure.

Die Carbopyrotritarestersäure schmilzt bei 83° . Vorsichtig erhitzt destillirt sie unzersetzt. Sie schmilzt auf siedendem Wasser, das nur wenig davon aufnimmt und in der Kälte in glitzernden, flachen Nadeln wieder abscheidet.

In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich und wird daraus in schönen, strahligen Massen erhalten.

Von Alkalien, auch Soda, wird sie leicht aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Beim Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali wird sie leicht zu Carbopyrotritorsäure vom Schmp. 230° verseift.

Dieselbe Verseifung erleidet sie, wie schon Harrow angegeben, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Aus den warmen Lösungen in concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure fällt sie beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Carbopyrotritorsäurediäthylester (Dimethylfurfurandicarbonsäureester).

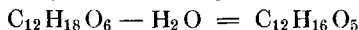
Diacetbernsteinsäureester löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter gelinder Erwärmung auf. Die Lösung wurde nach mehrstündigem Stehen in der Kälte mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein Oel ab, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde der Mutterlauge durch Aether entzogen und destillirt. Es ging bei der ersten Destillation vollständig zwischen $274 - 280^{\circ}$ über; bei der zweiten Destillation zeigte es den constanten Siedepunkt 275.5° bei 735 mm Druck. Die Ausbeute nach dieser Methode ist quantitativ.

Beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters mit concentrirter Phosphorsäure wurde dasselbe Oel auch in guter Ausbeute erhalten.

Die Analyse des reinen Oels gab die auf die Formel $C_{12}H_{16}O_5$ stimmenden Zahlen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	59.65	59.75	60.00 pCt.
H	6.57	6.69	6.66 »

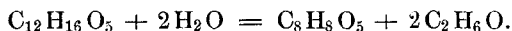
Das Oel ist demnach aus dem Diacetbernsteinsäureester einfach durch Wasserabspaltung nach der folgenden Gleichung entstanden:



und muss als Dimethylfurfurandicarbonsäureester aufgefasst werden.

Es hat den Charakter eines Ketonsäureesters völlig verloren und unterscheidet sich vom Diacetbernsteinsäureester durch seine Unlöslichkeit in Alkali und seine Indifferenz gegen Hydrazin und Hydroxylamin.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wird es glatt in die Carbopyrotritorsäure übergeführt nach der Gleichung:



Carbopyrotritorsäure (Dimethylfurfurandicarbonsäure).

Wird Carbopyrotritorsäureester mit überschüssigem, alkoholischem Kali erwärmt, so tritt sofort Ausscheidung flimmernder Krystalle ein und in wenigen Sekunden erstarrt die ganze Masse zu einem Brei feiner

seideweicher Nadeln, welche das neutrale Kaliumsalz der Carbopyrotritarsäure darstellen. Dasselbe wurde durch Waschen mit Alkohol vom überschüssigen Alkali befreit.

Das daraus durch Umsetzung mit Baryumnitrat gewonnene Barytsalz gab annähernd die auf die Formel $C_8H_6BaO_5$ stimmenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6BaO_5$	Ber. für $C_8H_7\frac{Ba}{2}O_5$
Ba	41.1	42.9	27.38 pCt.

Verdünnte Säuren fällen aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes die Carbopyrotritarsäure in feinen, weissen Nadelchen, welche aus heissem Wasser krystallisirt, den Schmelzpunkt 230^0 und die Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ zeigen.

	Gefunden	Berechnet
C	52.08	52.17 pCt.
H	4.39	4.35 »

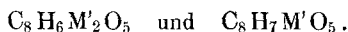
In allen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigte die Säure Uebereinstimmung mit der Carbopyrotritarsäure Harrow's.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt lieferte sie unter Kohlen säureabgabe ein Sublimat, das sich leicht als Pyrotritarsäure identificiren liess.

Beim Erhitzen mit Natronkalk erhielt ich daraus ein flüchtiges Oel, das sich in Wasser nicht löste und sich mit Salzsäure rothfärbte. Dasselbe stellt vielleicht das entsprechende Dimethylfurfuran dar.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 200^0 erhielt ich aus der Säure einen wasserlöslichen Körper.

Die Carbopyrotritarsäure ist eine 2basische Säure; sie bildet neutrale und saure Salze von den Formeln



Die neutralen Salze werden durch Fällen der wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit neutralen Metallsalzlösungen als weisse Niederschläge erhalten.

Das Silbersalz ist amorph oder mikrokrystallinisch und unbeständig gegen das Licht; es besitzt die Zusammensetzung: $C_8H_6Ag_2O_5$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	54.6	54.27 pCt.

(Pb-, Cu-, Ni-, Co-, Ur-, Ba-, Ca-)Salze krystallisiren in farblosen, wohlausgebildeten Krystallen.

Harrow konnte keine neutralen Salze der Carbopyrotritarsäure erhalten; will aber beim Kochen derselben mit Alkali neutrale Salze einer unter Wasseraufnahme aus der Carbopyrotritarsäure entstandenen

Säure von der Formel $C_8H_{10}O_6$ erhalten haben, was ihn bewog, die Carbopyrotritarsäure als Lactonsäure anzusehen.

Ich habe Harrow's Versuch wiederholt und erhielt dabei die neutralen Salze der Carbopyrotritarsäure.

0.486 g Säure wurde in einer Lösung von 2 Aequivalenten, d. h. von 0.1215 g Natrium, zur Lösung gebracht.

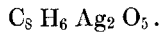
Diese Lösung färbt Curcumapapier roth und verhält sich genau, wie die Lösung des bei der Verseifung des Diäthylester gewonnenen Kalisalzes.

Sie giebt mit neutraler Silbernitratlösung einen amorphen, lichtempfindlichen Niederschlag von neutralem carbopyrotritarsaurem Silber.

Wird die Lösung des Natronsalzes vor dem Zusatz der Silberlösung gekocht, so fällt das Silbersalz nicht in amorphen Flocken, sondern in deutlichen Krystallen aus, erscheint dadurch weisser und ist in dieser Form auch viel lichtbeständiger.

Diese Erscheinung mag die Veranlassung zu Harrow's Irrthum gegeben haben.

Das so gewonnene Silbersalz hat die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	54.6	54.27 pCt.

Die von Harrow für sein Silbersalz gefundenen Werthe stimmen auch besser auf die Formel $C_8H_6Ag_2O_5$ als auf die Formel $C_3H_8Ag_2O_6$.

	Berechnet für $C_8H_8Ag_2O_6$	Gefunden von Harrow			Berechnet für $C_8H_6Ag_2O_5$
		I.	II.	III.	
C	23.08	24.19	24.47	—	24.12
H	1.92	1.56	1.64	—	1.51
Ag	51.92	52.93	52.94	53.04	54.27
O	23.08	—	—	—	20.10

Durch Auflösen der Carbopyrotritarsäure in Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches wurde eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes erhalten. Dieses liefert durch Umsetzung mit Metallsalzen die sauren Salze der Carbopyrotritarsäure als weisse Niederschläge.

Die Salze von Pb, Cu, Hg, Co, N, Ur, Ba, Ca wurden so in gut ausgebildeten Krystallen gewonnen. Das saure Silbersalz ist lichtbeständig und krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln.

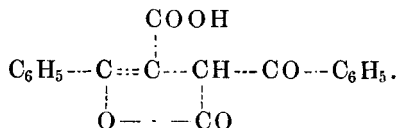
Es gab bei 120° getrocknet die Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7AgO_5$
Ag	36.8	37.11 pCt.

Dasselbe Salz wurde bei der Umsetzung des neutralen Kaliumsalzes mit einer sauren, freie Salpetersäure haltenden Silberlösung

gewonnen. Es stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem von Harrow beschriebenen Silbersalz überein.

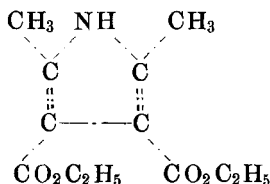
In analoger Weise, wie Harrow bei der Schwefelsäurespaltung des Diacetbernsteinsäureesters zu der Carbopyrotritisäure gelangte, haben Baeyer und Perkin¹⁾ aus dem Dibenzoylbernsteinsäureester eine Säure gewonnen, welche sie, der Anschauung Harrow's folgend, für das Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure halten und welcher sie die folgende Formel zuschreiben:



Mit der Erkenntniss, dass die Carbopyrotritisäure als Dimethylfurfurandicarbonensäure und nicht als Lactonsäure aufzufassen ist, wird auch diese Formel unwahrscheinlich. Es scheint vielmehr, dass auch dieser Körper ein Furfuranderivat und zwar die Diphenylfurfurandicarbonensäure darstellt.

Das daraus durch Essigsäureanhydrid erhaltene Dilacton könnte dann als Säureanhydrid aufgefasst werden. Der Versuch, ein gleiches Anhydrid aus der Carbopyrotritisäure zu erhalten, ergab ein negatives Resultat. Für die Auffassung der fraglichen Säure als Diphenylfurfurandicarbonensäure spricht auch der Umstand, dass Baeyer und Perkin daraus nur Salze einer zweibasischen Säure darstellen konnten. Eine erneute Untersuchung jener Salze muss diese Frage endgiltig entscheiden.

Im Anschluss an diese Mittheilung möchte ich kurz erwähnen, dass ich bei Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf den Diacetbernsteinsäureester den Dimethylpyrroldicarbonsäureester von der Formel



erhalten habe, welcher dem Carbopyrotritisäurediäthylester entspricht.

Dieser Ester ist isomer, nicht identisch mit dem von mir früher beschriebenen, durch Reduktion des Isonitroso- β -imidobuttersäureesters gewonnenen Dimethylpyrroldicarbonsäureester.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 59.

In analoger Weise habe ich durch Einwirkung von Anilin, Paratoluidin und β -Naphthylamin die am Stickstoff substituirten Pyrrolderivate gewonnen.

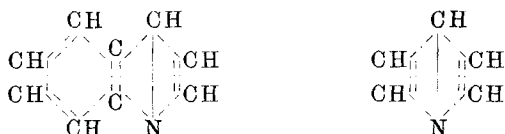
In ähnlicher Weise werden voraussichtlich alle primären Aminbasen auf den Diacetbernsteinsäureester reagieren. In ihrem gesammten Verhalten sind alle diese Produkte dem früher beschriebenen Dimethylpyrroldicarbonsäureester ausserordentlich ähnlich. Da die ausführliche Untersuchung dieser Körper wohl noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, so möchte ich mir durch diese kurze Notiz die ungestörte Bearbeitung dieses Capitels sichern.

617. Ludwig Knorr und Otto Antrick: Zur Constitutionsfrage des Chinolins.

[Aus dem Laboratorium der Universität Erlangen.]

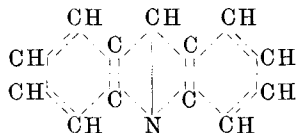
(Eingegangen am 12. December.)

Den älteren Formeln für Chinolin und Pyridin sind in neuerer Zeit bekanntlich die Formeln



entgegengestellt worden.

Dieselben unterscheiden sich von den älteren Formeln wesentlich darin, dass sie die Verkettung des Stickstoffs auch mit dem in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom ausdrücken. Sie stützen sich auf die von Riedel ¹⁾ und Bernthsen ²⁾ aufgestellte Acridinformel



sowie auf die Synthese des γ -Phenyllutidindicarbonsäureesters aus Benzaldehyd, Ammoniak und Acetessigester von A. Hantzsch ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1609.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1512.