

schieden sich gelbe Nadelchen aus, die bei 76° schmolzen und sich als Furalmalonitril, $C_4H_5O \cdot CH:C(CN)_2$ erwiesen; die Ausbeute ist nur gering.

Eine Verseifung zur Furalmalonsäure gelang weder mit Alkalien noch mit Säuren, da immer Spaltung in Furfurol und Malonsäure eintrat.

Benzalmalonamid, $C_6H_5 \cdot CH:C(CONH_2)_2$. Für die Condensation von Benzaldehyd und Malonamid erwies sich alkoholisches Kali als unzweckmässig. Lässt man dagegen je 2 g Benzaldehyd und Malonamid, in möglichst wenig 50 proc. Alkohol gelöst, und mit 2 bis 3 Tropfen conc. Natronlauge versetzt, 1—2 Tage stehen, so scheidet sich allmählich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser vermehrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei $189-190^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.77.

Wie die Kohlenwasserstoffbestimmung zeigte, war die Verbindung noch nicht ganz rein, auch war die Ausbeute noch mangelhaft. Dagegen geht die Verbindung, zum Beweise ihrer Constitution, mit Phosphorpentachlorid leicht in das Benzalmalonitril, $C_6H_5 \cdot CH:C(CN)_2$, Schmp. 86° über.

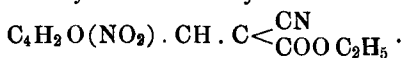
Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

449. R. Heuck: Ueber einige nitrirte Furfurderivate.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Ein Nitrofurfurnitroäthylen und daraus Nitrobreuzschleimsäure hat Priebis¹⁾ vor 10 Jahren dargestellt und zugleich eine ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand angekündigt, die aber bisher nicht erschienen ist. Andere nitrirte Furfurderivate sind bisher nicht erhalten worden. Da derartige Nitrokörper für den Parallelismus von Furfur- und Benzolverbindungen von Wichtigkeit sind, habe ich mit den Derivaten der Furalmalonsäure einige Nitrirungsversuche angestellt, deren Resultate ich hier mittheilen will.

Nitrocyanfurfuracrylsäureester,



In 15 g conc. Salpetersäure [1.48] wurden unter Abkühlung 4 g gepulverten Cyanfurfuracrylsäureesters in kleinen Portionen eingetragen

¹⁾ Diese Berichte 18, 1362.

und dann die klare Lösung in das 10fache Volum kalten Wassers gegossen. Der abfiltrirte schwach gelbe Niederschlag ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Eisessig in glänzenden gelben Blättchen, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8N_2O_5$.

Procente: C 50.85, H 3.39, N 11.87.

Gef. » » 50.87, » 3.58, » 11.90.

Bei der Berührung mit wässrigen und alkoholischen Alkalien, wie beim längeren Erhitzen mit Säuren wurde der Ester unter dunkelbrauner Färbung zersetzt, sodass eine Verseifung desselben nicht gelang.

Nitrocyanfurfuracrylsäure: $C_4H_2O(NO_2).CH:C \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$

wurde in gleicher Weise durch Eintragen der Cyanfurfuracrylsäure in conc. Salpetersäure (1.52) erhalten, was sehr vorsichtig unter guter Abkühlung geschehen muss, um Kohlensäureabspaltung zu vermeiden. Mit Wasser fällt ein gelber pulveriger Niederschlag, der in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in der Wärme leichter löslich ist und der in schwach gelblichen Krystallen erhalten wurde, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure wird durch wässriges oder alkoholisches Alkali schon in der Kälte unter Dunkelbraunfärbung zersetzt; dagegen erhält man das Ammoniaksalz durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Lösung der Säure in kaltgehaltenem abs. Alkohol. Dasselbe bildet einen weissen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser unzersetzt und spielend löst. Durch Fällen der Lösung mit Silbernitrat erhält man das Silbersalz als eigelben Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_8H_3N_2O_5Ag$

Procente: Ag 34.28.

Gef. » » 34.31.

Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid erhält man den oben beschriebenen Ester.

Nitrofuralmalonitril, $C_4H_2O(NO_2)CH:C(CN)_2$

wurde nach der bei der Nitrocyanfurfuracrylsäure gegebenen Vorschrift dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben rhombischen Blättchen, die unter Zersetzung bei 179° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_8H_3N_3O_3$

Procente: C 50.79, H 1.58.

Gef. » » 50.76, » 1.91.

Nitrofuralmalonsäureester, $C_4H_2O(NO_2).CH:C(COOC_2H_5)_2$.

Furalmalonsäureester wird, wie oben, in conc. Salpetersäure (1.48) eingetragen. Wasser fällt aus der Lösung einen gelblichen Niederschlag, der, anfangs ölig, bald fest wird und aus Alkohol umkrystal-

lisirt bei 108° schmilzt. Lösungsverhältnisse und Verhalten gegen Alkalien sind ähnlich wie beim Nitrocyanfurfuracrylsäureester.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO_7$

Procente: C 50.88, H 4.59, N 4.95.

Gef. » » 50.80, » 4.83, » 5.10.

Die Reduction der vorstehenden Nitro- zu Amidverbindungen ist mir bisher nicht gelungen, ebensowenig die Oxydation derselben zur Nitrobrenzschleimsäure. Es muss daher vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Nitrogruppe, wie angenommen, wirklich in den Furfukern oder nicht etwa in die Seitenkette getreten ist. Für die erstere Annahme spricht die obenerwähnte von Prieb's ausgeführte Ueberführung des Nitrofurfurnitroäthylens in Nitrobrenzschleimsäure.

450. Werner Heffter: Ueber einige Abkömmlinge der Anthracen- β -monosulfosulfosäure und das Anthrathiol.

(Eingegangen am 29. Juli.)

In der Reihe der Anthracenverbindungen fehlte bisher noch das Mercaptan oder Anthrathiol. Nachdem es Mac Hoult¹⁾ durch Reduction von Anthrachinon- β -monosulfochlorid nicht hatte erhalten können, schien die Anthracen- β -monosulfosäure bessere Aussichten auf Erfolg zu bieten. Diese Verbindung, welche früher nur durch Reduction der Anthrachinonmonosulfosäure²⁾ erhältlich war, wird neuerdings von der Société anonyme des Matières colorantes etc. de St. Denis als technisches Product durch vorsichtige Behandlung von Anthracen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Das von jener Fabrik Hrn. Prof. Liebermann unter der Bezeichnung »Monosulfoanthracène«³⁾ übersandte Präparat erwies sich bei der Untersuchung als das ziemlich reine, wie oben angegeben zuerst von Liebermann dargestellte Natronsalz der β -Anthracenmonosulfosäure. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser war es analysenrein; es enthielt entsprechend Liebermann's Angabe 4 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 20.45, Na 8.21.

Gef. » » 20.81, » 8.09.

Aus dem Natronsalz wurde zunächst das Chlorid der Sulfosäure dargestellt.

Anthracen- β -monosulfochlorid, $C_{14}H_9 \cdot SO_2Cl$. 20 g fein gepulvertes und bei 160° getrocknetes Natronsalz werden innig mit

¹⁾ Diese Berichte 13, 692.

²⁾ C. Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 48.

³⁾ D. R.-P. 72226.