

- aus a: Cyanursäure,
 aus b: Phenylisocyanursäure,
 aus c: Diphenylisocyanursäure,
 aus d: Triphenylisocyanurat.

Die Kenntniss aller der Verbindungen, welche unter a, c und d aufgeführt sind und mehrerer Zwischenglieder verdanken wir den bewundernswerthen Untersuchungen von Hofmann; es fehlten noch die Glieder der Gruppe b, bis auf das Tetraphenylmelamin, welches ich derselben glaube zurechnen zu müssen. Die Lücke wird durch die von mir aufgefundenen Verbindungen ausgefüllt. Es bleibt freilich noch der Nachweis zu führen, dass die gegen 290° schmelzende Säure die Zusammensetzung einer Monophenylcyanursäure hat. Ich hoffe denselben bald nachholen zu können, da jetzt ein Weg zu reichlicherer Darstellung der Ursubstanz, nämlich des Phenylthiammelins gefunden ist. Die Publication der bisherigen Resultate noch länger zu verschieben, mochte ich mich nicht entschliessen, weil dieses Feld jetzt von mehreren Fachgenossen bearbeitet wird.

228. C. Paal: Ueber die Constitution der Pyrotritorsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. März.)

Vor einiger Zeit berichtete ich ¹⁾ über eine neue Bildungsweise des Pyrotritorsäureesters aus dem von Weltner ²⁾ dargestellten Acetylacetessigester. Dieselbe ist vollkommen analog derjenigen des Phenylmethylfurfurancarbonsäureesters ³⁾ aus Acetophenonacetessigester. Da auch das Verhalten der Pyrotritorsäure gegen Reductionsmittel, gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. s. w. die Ansicht, dieselbe sei eine ungesättigte Ketonensäure, unwahrscheinlich machte, so nahm ich für diese Säure die Constitution einer α -Dimethylfurfuran- β -carbon-säure an. Bezüglich der Carbopyrotritorsäure gelangte L. Knorr ⁴⁾ bei seiner Untersuchung des Diacetbernsteinsäureesters gleichzeitig zu demselben Resultate. Er erklärte die Carbopyrotritorsäure für eine α -Dimethylfurfuran- β -dicarbonsäure. Die von Knorr und mir in

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2765.

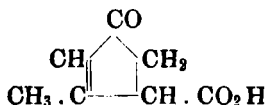
²⁾ Diese Berichte XVII, 66.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2863.

der Folge mit Diacetbernsteinsäureester, Acetophenonacetessigester, Acetophenonaceton und Acetylaceton ausgeführten Pyrrol- und Thiophen-Synthesen konnten gleichfalls als Stütze für unsere Anschauung gelten.

Während ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Dietrich mit der Untersuchung einiger Derivate der Pyrotritisäure beschäftigt war (siehe die nachstehende Abhandlung), erschien eine Mittheilung R. Fittig's¹⁾ über eine Synthese der Pyrotritisäure aus Acetessigester und Bernsteinsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Auf Grund dieser Synthese gab R. Fittig der Pyrotritisäure folgende Constitution:



der zufolge sie eine ungesättigte Ketonsäure und zugleich ein Derivat des Pentamethylens wäre.

Das Studium der Bromderivate der Pyrotritisäure einerseits, das Verhalten einer durch Kohlensäureabspaltung aus Pyrotritisäure, durch Wasserabspaltung aus Acetylaceton darstellbaren Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ andererseits hat uns — Hrn. Dietrich und mich — zu Ergebnissen geführt, die keineswegs für die Richtigkeit der Fittig'schen Formel sprechen, wenn auch zugegeben werden muss, dass vorläufig die Bildung einer Dimethylfurfurancarbonsäure aus Acetessigester und Bernsteinsäure, ohne die Annahme complicirter Umlagerungen, nicht wohl verständlich ist.

Lässt man Brom unter den geeigneten Bedingungen auf Pyrotritisäure einwirken, so erhält man Tetrabrompyrotritisäure $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_3$. Trägt man diese Säure in überschüssiges Brom ein, so entsteht ein Additionsproduct und zwar Tetrabrompyrotritisäuretetra-bromid $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_8\text{O}_3$. Dasselbe geht, wie auch die Tetrabrompyrotritisäure, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung glatt in Pyrotritisäure über.

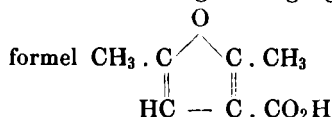
Wird ein Gemisch von Tetrabrompyrotritisäure und überschüssigem Brom in geschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, so bildet sich Pentabrompyrotritisäure, $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_3$. Diese Verbindung ist nicht im Stande Brom zu addiren. Das beim Zusammenbringen von Tetrabrompyrotritisäure mit Brom anfänglich entstandene Tetrabromid hat demnach bei höherer Temperatur das addirte Brom wieder abgespalten, während gleichzeitig Substitution von Brom stattgefunden hat.

Aehnliche Verhältnisse wie bei der Tetrabrompyrotritisäure finden sich auch bei der Brenzschleimsäure (Furfurancarbonsäure). Wie

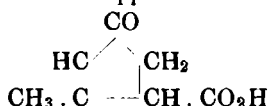
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2526, 3410.

Tönnies¹⁾ gezeigt hat, bildet die Säure mit Brom in der Kälte ein Tetrabromid, welches beim Erhitzen oder durch Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Brenzschleimsäure zurückgeführt werden kann.

Das eben geschilderte Verhalten der Tetrabrompyrotritisäure gegen Brom und die glatte Ueberführung des gebildeten Additions-products in Pyrotritisäure mittels Natriumamalgam ist leicht verständlich bei Zugrundelegung der von mir angenommenen Furfuran-



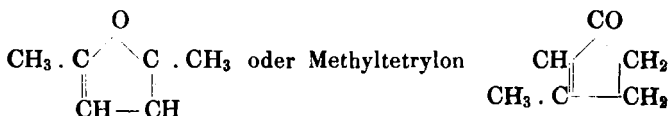
Ein Körper von der angenommenen Constitution kann, indem die zwei doppelten Bindungen in zwei einfache übergehen, vier Atome Brom aufnehmen, ohne dass dadurch nach unserer Vorstellung die ringförmige Anordnung der Atome im Molekül eine Veränderung erleiden wird. In der Formel, welche R. Fittig der Pyrotritisäure zuschreibt, findet sich nur eine doppelte Bindung:



Eine Verbindung von solcher Structur kann allerdings auch 4 Atome Brom aufnehmen, die Addition würde aber eine Sprengung des Ringes zur Folge haben. Die neue Verbindung müsste als eine der Fettreihe angehörige, achtfach gebromte, gesättigte Ketonsäure aufgefasst werden. Dass aber eine solche Säure bei der Reduction in saurer, wässriger Lösung wieder in eine Verbindung von der Constitution, wie sie Fittig für die Pyrotritisäure annimmt, überzugehen vermöge, erscheint mir sehr unwahrscheinlich.

Behandelt man Acetonylaceton mit wasserentziehenden Mitteln, so geht es in eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ über. Derselbe Körper entsteht als Nebenproduct, wenn man Carbopyrotritisäure behufs Ueberführung in Pyrotritisäure destillirt.

Je nachdem man nun die Pyrotritisäure als Dimethylfurfurancarbonsäure oder, nach R. Fittig, als Methyltetryloncarbonsäure auffasst, ist der neue Körper entweder Dimethylfurfuran



In letzterem Falle war zu hoffen, dass die Verbindung durch Reduction

¹⁾ Diese Berichte XI. 1086.

in einen Kohlenwasserstoff — Methylpentamethylen — überführbar sei, dass ferner dieselbe als ketonartiger Körper mit Phenylhydrazin oder mit Phosphorpentachlorid Verbindungen zu liefern im Stande sei, wie sie für die Ketone charakteristisch sind.

Es ist uns nicht gelungen, die eben erwähnten Umsetzungen auszuführen.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entstehen hauptsächlich harzige Körper neben einer geringen Menge eines sauerstoffhaltigen Oels, Phenylhydrazin ist selbst bei hoher Temperatur ohne Einwirkung, Phosphorpentachlorid bewirkt totale Zersetzung ebenso wie concentrirte Salz- oder Schwefelsäure.

Durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser im Einschmelzrohr erhält man aus der neuen Verbindung wieder Acetonylaceton. Die ähnlich verlaufende Bildung des Acetonylacetons aus Pyrotritorsäure gilt für R. Fittig (loc. cit.) als eine Stütze für seine Ansicht, dass die Bildung der Pyrotritorsäure aus Acetonylacetessigester, der Carbopyrotritorsäure aus Diacetbernsteinsäureester ein der Acetoncondensation analoger Process sei, während die Spaltung der Condensationsproducte in Aceton mit Hülfe verdünnter Mineralsäuren der Entstehung des Acetonylacetons aus Carbopyrotritorsäure entsprechen würde.

Bei unserer geringen Kenntniss des Furfurans und vor allem seiner Homologen und deren chemischen Verhaltens ist indessen Fittig's Einwurf nicht begründet.

Auf Grund der oben angedeuteten Versuche halte ich auch jetzt noch die von mir für die Pyrotritorsäure angenommene Structurformel für die wahrscheinlichere und den bis jetzt aufgefundenen Thatsachen (mit Ausnahme der R. Fittig'schen Synthese) besser entsprechende, wenn auch eine endgiltige Lösung der Frage über die Constitution dieser Säure erst von weiteren Untersuchungen zu erwarten ist.

229. F. Dietrich und C. Paal: Ueber einige Derivate der Pyrotritorsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. März.)

Die Derivate der Pyrotritorsäure sind bis jetzt, ihre Salze ausgenommen, noch wenig untersucht worden. Die Ursache liegt wohl darin, dass viele Reagentien auf die Säure gar nicht einwirken, während wieder andere zu weit gehende Zersetzungen hervorrufen. So ist Essigsäureanhydrid bei Temperaturen bis 270° gänzlich wirkungslos,