

Die Ausbeute an Tricumarin aus Phloroglucin steht noch hinter derjenigen des Dicumarins aus Resorcin zurück; sie beträgt weniger als 10 pCt.

Oxydicumarine als Zwischenglieder sind nicht beobachtet worden; ebensowenig konnte ein solches Isomere aus Pyrogallol erhalten werden.

Zürich, im April 1887.

280. G. Nuth: Zur Kenntniss der Furfuranderivate.

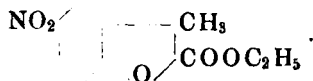
(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von Prof. A. Hantzsch aufgefundenene Reaction zur Darstellung complicirterer Furfuranabkömmlinge aus Chloracetessigäther und Phenolaten¹⁾, von ihm selbst an gewöhnlichen Phenol und Resorcin, von G. Pfeiffer an den Naphtolen, von E. Lang an den Kresolen und am Phloroglucin studirt, forderte zur Untersuchung des Verhaltens auch von Substitutionsproducten des Phenols auf, und habe ich daher die analoge Reaction auf die Nitrophenole und das Gaultheriaöl, sowie auf Brenzcatechin, Hydrochinon und den meist als Dioxyterephthalsäureäther wirkenden Chinonhydrodicarbonsäureäther ausgedehnt.

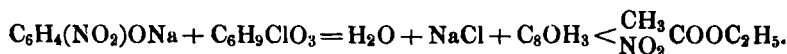
Von den drei Nitrophenolen reagirt nur die Paraverbindung einigermassen befriedigend mit Chloracetessigäther, aber selbst diese beträchtlich schwieriger als das Phenol. Paranitrophenolnatrium wirkt bei Anwesenheit von Alkohol weder beim anhaltenden Kochen, noch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen; ebensowenig, wenn es durch Zusatz von Wasser gerade in Lösung gebracht ist. Erwärmt man dagegen wasserfreies Salz gelinde mit der berechneten Menge salzsäurefreien Chloracetessigäthers, so tritt die Reaction unter den üblichen Erscheinungen mit Heftigkeit ein: es resultirt ein dunkelrothes Oel, wahrscheinlich *p*-Nitrophenoxylacetessigäther, welches nach dem Waschen mit Wasser zuerst vorsichtig in concentrirter Schwefelsäure, und sodann in dieser Lösung nach mehrstündigem Stehen in Wasser eingetragen wurde. Die ausgeschiedene dunkle Flüssigkeit färbte sich durch Waschen mit verdünnter Natronlauge in ätherischer Verdünnung hellgelb, und erstarrte, obgleich sie stets noch etwas Chloracetessigäther enthielt, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1290.

über Schwefelsäure langsam zu büschelförmig angeordneten Nadeln von *p*-Nitro-Methylcumarilsäureäther,



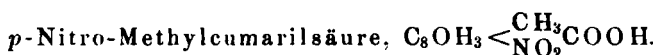
Die Entstehung, welche sich in den einzelnen Phasen genau an die Vorgänge bei der Reaction von Natriumphenolat auf Chloracetessigäther anschliesst, entspricht der Gleichung:



Durch Umkrystallisiren aus Aether rein weiss erhalten, schmilzt der Nitroäther bei 74°. Er ist in den üblichen Medien leicht löslich.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$	Gefunden
C 57.8	57.5 pCt.
H 4.4	5.0 „

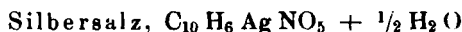
Durch wässrige Alkalien wird er beim Erwärmen langsam, durch alkoholische schon in der Kälte leicht verseift zu



Dieselbe ist auch bereits in dem alkalischen Waschwasser des Aethers nach der Condensation mit Schwefelsäure enthalten, und scheidet sich aus diesem, bei nicht zu starker Verdünnung, durch Ansäuern aus, bisweilen zuerst ölig. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man sie rein in kurzen gelben Nadeln vom Schmp. 178.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$	Gefunden
N 6.3	6.7 pCt.

In kaltem Wasser löst sie sich kaum mässig in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze sind meist schwer löslich. So liefert sie in neutraler Lösung mit Blei-, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen weisse, mit Cobaltnitrat rosafarbene, mit Kupfersalzen grünliche, und mit Eisenchlorid gelbweisse Fällungen. Das



ist ein weisser, ebenfalls schwer löslicher, etwas lichtempfindlicher Niederschlag; wurde zur Analyse aus kochendem Wasser umkrystallisirt und bildete dann feine, kurze Nadelchen. Bei 110° verlor es 2.3 pCt. Wasser; der obiger Formel entsprechende Gehalt beträgt 2.6 pCt.

Analyse des trocknen Salzes:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{AgNO}_5$	Gefunden
C 36.6	36.4 pCt.
H 1.8	2.3 „
Ag 32.9	33.2 „

Die besprochenen Derivate des *p*-Nitro-Methylcumarons geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine braunrothe Färbung.

Meta-Nitrophenol, unter genau denselben Bedingungen wie die Paraverbindung als Natriumsalz mit Chloracetessigäther zur Reaction gebracht, und weiter verarbeitet, liefert nach der Condensation mit Schwefelsäure nur in ganz ungenügender Menge eine bei 70° schmelzende, in weissen, kurzen Nadeln krystallisirende Substanz, nach den Löslichkeitsverhältnissen und dem Verhalten gegen Alkalien jedenfalls als Metanitromethylcumarilsäureäther anzusprechen, wenschon die Menge zur Analyse nicht hinreichte. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht die Säure der Meta-Reihe, ihren Eigenschaften nach dem zuletzt besprochenen Isomeren ganz ähnlich.

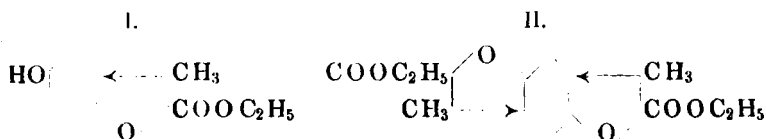
Orthonitrophenol ergab als Natriumverbindung in gleicher Weise behandelt, sehr viel unveränderte Substanz, das erwartete Ortho-nitrocumaronderivat entsteht, wenn überhaupt, jedesfalls nur in verschwindend kleiner Menge.

Es verhalten sich hiernach die drei Nitrophenole bezüglich ihrer Reactionsfähigkeit bei der Furfuransynthese ganz ähnlich, wie nach einer Beobachtung von E. Lang die drei Kresole: *p*-Derivate geben die besten, *m*-Körper viel geringere, *o*-Verbindungen ganz ungenügende Ausbeuten.

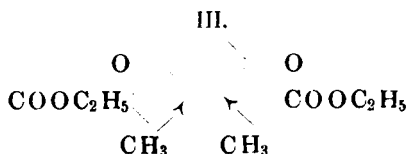
Wahrscheinlich in Folge derselben Regelmässigkeit konnte auch die Natriumverbindung des Gaultheriaöles — selbst bei Ausschluss von Wasser oder Alkohol, nicht in analoger Weise condensirt werden; es entstand statt der erwarteten Dicarbonsäure des Methylcumarons ausschliesslich Salicylsäure.

Etwas anders und günstiger liegen die Verhältnisse bei den Dioxymethylenbenzolen. Aus Resorcin entstehen nach Prof. Hantzsch¹⁾ von den vier möglichen furfuranartigen Verbindungen drei, nämlich direkt das Metaoxycumaronderivat, nach Condensation mit Schwefelsäure beide möglichen »Benzodifurfuranderivate«.

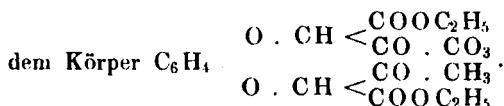
Hydrochinon mit Chloracetessigäther könnte analog drei Furfurankörper liefern: einen einzigen *p*-Oxymethylcumarilsäureäther und zwei isomere *p*-Benzodifurfurandicarbonsäureäther:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 2927.



Indessen konnte nur ein einziges Product isolirt werden. Bei Anwendung von Mononatriumhydrochinon und Gegenwart von Alkohol, also unter Bedingungen, unter welchen analog wie aus Resorcin (l. c.) der Oxyäther erwartet werden konnte, wurde nach der heftigen Reaction mit 1 Molekül Chloracetessigäther aus dem entstandenen Syrup durch langsame Krystallisation fast die Hälfte des Hydrochinons (aus 5 g 2.3 g) zurückgewonnen; die nicht erstarrte Partie condensirte sich mit Schwefelsäure zum Difurfuran, bestand also wohl vorwiegend aus



Alles dies beweist, dass die Mononatriumverbindung bei der Reaction in Hydrochinon und das Dinatriumderivat zerfallen ist und dass letztere allein reagirt hat.

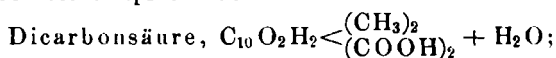
Der *p*-Benzo-Dimethyl-Difurfurandicarbonsäureäther entsteht natürlich in grösserer Menge unter Anwendung zweier Moleküle Chloracetessigäther und des Dinatriumhydrochinons, im Speciellen genau unter den beim Resorcin ermittelten Bedingungen. Beim Eintragen des öligen primären Reactionsproductes in concentrirte Schwefelsäure verwandelt es sich rasch in einen zähen dunkelgrünen Brei; nach dem Eingiessen in Wasser wurde der halbfeste Kuchen herausgenommen, möglichst getrocknet, und in siedendem Alkohol gelöst; die übrige Partie mit Aether extrahirt. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man auch bei fractionirter Krystallisation stets nur ein und dasselbe, bei 150° schmelzende Product in Gestalt grünlich glänzender Blättchen, die sich in allen indifferenten Flüssigkeiten selbst beim Sieden nur schwer lösen.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$	Gefunden
C	65.5	64.8 pCt.
H	5.5	5.6 „

Obgleich die Analyse dieselbe Zusammensetzung für das Oxyderivat wie für den Difurfurankörper ergeben muss, so ist doch das ganze Verhalten, namentlich die Unlöslichkeit in kalten Alkalien, entscheidend für die Constitution im letzteren Sinne. Ob dem Ester weiterhin ein der obigen Formel (2) entsprechendes, anthracenartig gebautes »normales« oder ein der Formel (3) analog constituirtes, phenanthren-ähnliches »Iso«-Benzodifurfuran zu Grunde liegt, hätte entschieden

werden können, falls Natrium-Dioxyterephthalsäureäther mit Chloracetessigäther ähnlich reagiert haben würde. Denn der hierbei erwartete Difurfurantetracarbonsäureäther hätte ein eindeutiges, anthracenartiges Difurfuran liefern müssen; das aus obigem Dicarbonsäureäther gewonnene Product wäre daher im Falle der Identität ebenfalls der normalen, im Falle der Verschiedenheit aber der Iso-Reihe zugehörig gewesen. Allein Natrium-Dioxyterephthalsäureäther verhält sich ähnlich wie Salicylsäureäther; er bildet beim Erhitzen mit Chloracetessigäther einfach den Ester zurück. Die Frage nach der Constitution des Hydrochinonderivates bleibt daher offen, wenn man nicht wegen der ähnlichen Bildung eines phenanthrenartigen »Pseudo-phenanthrolins« aus *p*-Phenylendiamin ¹⁾ der analogen Formel (3) den Vorzug geben wollte.

Beim Erwärmen mit verdünntem alkoholischem Kali verwandelt sich der Ester in ein gelbes Salz; aus dessen wässriger Lösung fallen Säuren die entsprechende



eine gelatinöse, im trockenen Zustande gelblich-grüne, amorphe, in allen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche Masse. Sie verliert ihr Wasser bei 110°.

Berechnet für 1 Molekül H₂O: 3.7 pCt., gefunden 3.5 pCt.

Die Analyse der entwässerten Substanz ergab:

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Gefunden
C	61.3	60.9 pCt.
H	3.7	3.9 »

Der Schmelzpunkt der Säure liegt so hoch, dass er nach der üblichen Methode nicht bestimmt werden konnte. Ihre Salze sind, mit Ausnahme derer der Alkalien, sämtlich unlöslich. Genauer untersucht wurden Baryum- und Silbersalz.

Baryumsalz, C₁₄H₈BaO₈ + 2 H₂O, aus ammoniakalischer Lösung der Säure als gelblich weisses Pulver gefällt, wird bei 110° wasserfrei.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ BaO ₈ + 2 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	8.2	8.3 pCt.
Ba	30.8	30.8 »

Silbersalz, C₁₄H₈Ag₂O₈, aus neutraler Lösung als voluminöser Niederschlag erhalten, ist wasserfrei.

	Ber. für C ₁₄ H ₈ Ag ₂ O ₈	Gefunden
C	34.4	33.9 pCt.
H	1.4	1.8 »
Ag	44.3	44.7 »

¹⁾ Monatshefte für Chemie 4, p. 569.



bildet sich glatt bei der Destillation des rohen, mit Kalk gemengten Kalisalzes mit russender Flamme. Das übergelassene Oel erstarrt schon im Kühlrohr zu einer weisslichen Masse; es wurde mit Aether gesammelt, mit Kalilauge gewaschen und ergab beim Verdunsten der getrockneten Lösung prachtvoll perlmutterglänzende, grosse Tafeln von bläulicher Fluorescenz und eigenartigem Geruch. Ist in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 108° ¹⁾.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C 77.4	77.5 pCt.
H 5.4	5.6 »

Brenzcatechin und Chloracetessigäther könnten endlich nur zur Bildung je eines Oxy- und eines Difurfuranes Veranlassung geben. Lässt man Brenzcatechin als Dinatriumverbindung in bekannter Weise mit 2 Molekülen Chloracetessigäther reagiren, so erhält man, bei äusserlich gleichem Verlaufe des Processes, auch hier erst nach der Condensation mit Schwefelsäure, indessen nur in sehr schlechter Ausbeute, einen festen Körper; derselbe ist

Orthobenzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther,



und als solcher von eindeutiger Constitution.

Krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen, aus Aether in feinen, langen Nadeln, schmilzt bei 155° , ist von rein weisser Farbe und in kaltem Alkali unlöslich.

Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$	Gefunden
C 65.5	65.2 pCt.
H 5.5	5.2 »

Die Orthodicarbonsäure, $C_{10}O_2H_2 < \begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ (COOH)_2 \end{array}$, im Uebrigen der Paraverbindung aus Hydrochinon sehr ähnlich, unterscheidet sich fast nur durch den Mangel des Krystallwassermoleküles.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_6$	Gefunden
C 61.3	61.1 pCt.
H 3.7	3.9 »

¹⁾ Das zuerst dargestellte Meta-Difurfuran aus Resorcin, nach meinen ersten Angaben bei etwa 17° schmelzend (diese Berichte XIX, 2933) und im unreinen Zustande lange ölig bleibend, krystallisirte nach langem Stehen in compacten Prismen, welche alsdann erst bei 27° schmolzen; dahin ist also die Angabe des Schmelzpunktes zu berichtigen. A. Hantzsch.

Das Baryumsalz, $C_{14}H_8BaO_6 + 2H_2O$, entspricht dem oben beschriebenen vollständig.

Ber. für $C_{14}H_8BaO_6 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	8.2	8.4 pCt.
Ba	30.8	30.4 »

Wegen der geringen Reactionsfähigkeit und der Kostbarkeit des Orthodioxylbenzols wurde auf die Isolirung des Difurfurans verzichtet; ebenso deshalb auch nicht festgestellt, ob aus Brenzcatechin ein Oxy-cumaron entstehen könnte.

Während die Körper aus Hydrochinon die bei den meisten hoch-molecularen Furfuranen beobachtete intensiv blaue Färbung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geben, giebt Orthoäther und Säure erst eine grüne Lösung, die beim stärkeren Erhitzen stahlgrau wird.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

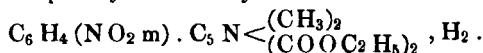
281. R. Lepetit: Das Verhalten der drei Nitrobenzaldehyde gegen Acetessigäther und Ammoniak.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch die Einwirkung von Acetessigäther und Ammoniak auf die Nitrobenzaldehyde müsste man bei normalem Verlaufe der Reaction zu nitrirten Pyridinderivaten gelangen: $C_7H_5NO_3 + 2C_5H_{10}O_3 + H_3N = 3H_2O + C_{19}H_{22}N_2O_6$. Wegen des Interesses für die aus diesen zu erhaltenden Amidokörper und deren Derivate habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch eine hierauf bezügliche Arbeit begonnen. Hierbei ergab sich zunächst, dass sich die drei Isomeren in dieser Beziehung durchaus nicht gleich verhalten; Para-nitrobenzaldehyd und noch mehr das Orthoderivat stellen sich in Gegensatz zur Metaverbindung, welche allein in glatter Weise analog den übrigen Aldehyden reagirt. Wir beginnen deshalb auch zunächst mit der Besprechung der

1. Reaction mit Meta-Nitrobenzaldehyd:

Metanitrophenyllutidinhydrodicarbonsäureäther,



Vermischt man eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Meta-nitrobenzaldehyd und 2 Molekül Acetessigäther mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak, so erwärmt sich die Flüssig-