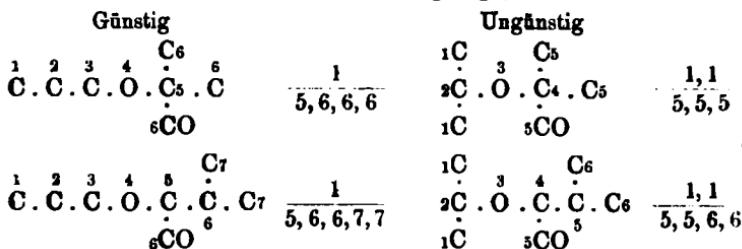


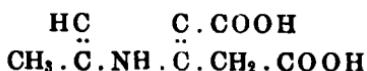
Dimethacrylsäure-Ester entstanden waren. Dieser prägnante Unterschied gegenüber Normalpropyl wird durch folgende Bilder charakterisiert, die den Einfluss der Verzweigung (1) erkennen lassen:



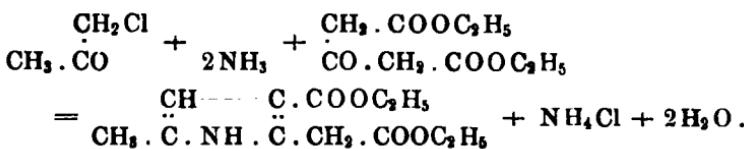
### 268. Franz Feist und W. Molz: Synthese einiger Furfuran-derivate.

(Eingeg. am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Zu Vergleichszwecken sollte ein Pyrrolderivat der Constitution



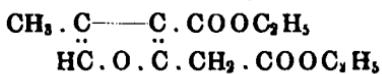
dargestellt werden und zu dem Ende wurde die Einwirkung von Chloraceton und Ammoniak auf Acetondicarbonsäureester untersucht. Analog der Reaction zwischen Chloraceton, Ammoniak und Acetessig-ester<sup>1)</sup> war zu erwarten, dass hier folgende Umsetzung stattfände



In der That bilden sich Pyrrolderivate, aber nur in relativ sehr geringerer Menge, einerlei ob 1. das Gemenge von Acetondicarbonsäureester und Chloraceton mit Ammoniakgas in Aether- oder Chloroform-Lösung oder mit wässrigem Ammoniak, in der Kälte oder im geschlossenen Rohr behandelt wird, oder ob 2. das aus dem Kalium- oder Silber-Salz des Acetondicarbonsäureesters mit Chloraceton zuvor bereitete Condensationsproduct mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf die verschiedenste Weise zur Reaction gebracht wurde. Am glattesten reagiren die drei Agentien nach der ersterwähnten Methode bei Anwendung von Ammoniakgas in der Kälte. Hauptproduct ist indessen

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 28, 1474.

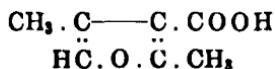
in Furfuranderivat, nämlich 2-Methylfuran-4-essig-3-carbonsäure-  
iäthylester (Sdp. 177–179° bei 25 mm)



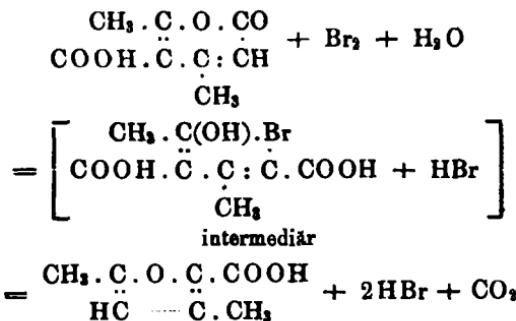
er sich durch Dampfdestillation von den viel schwerer flüchtigen Pyrrolderivaten ziemlich einfach trennen lässt. Letztere, dem Destillationsrückstand mit Aether entzogen, liefern bei alkalischer Verseifung sehr säureempfindliche Pyrrolcarbonsäuren, die bis jetzt nicht rein erhältlich waren. Beim Erhitzen liefern sie unter Kohlensäureverlust ein mit Wasserdampf sehr leicht flüchtiges, stechend riechendes Oel, das sich durch seine Eigenschaften mit 2,5-Dimethylpyrrol identificiren liess<sup>1)</sup>. Dadurch war wenigstens erwiesen, dass die erwartete, eingangs skizzirte Reaction in geringem Umfange realisiert war.

Für das Hauptproduct wurde die oben gegebene Constitution folgendermaassen bewiesen: Verseifung mit Alkali liefert ein Gemenge von Estersäure und Dicarbonsäure, welche durch Krystallisation aus Aether getrennt wurden.

Die Dicarbonsäure,  $C_8H_8O_3$  (Methylfuranessigcarbonsäure; Nadeln, Schmp. 196.5°), ein Stellungsisomeres der Sylvanessigcarbonsäure, verliert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein Molekül Kohlensäure. Die gebildete Monocarbonsäure,  $C_7H_8O_3$ , erwies sich nun in jeder Beziehung identisch mit der 2-4-Dimethylfuran-3-carbonsäure.



(Schmp. 122°), welche der Eine von uns vor einer Reihe von Jahren auf ganz anderem Wege<sup>3)</sup> — nämlich durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure) gewonnen hatte:



<sup>1)</sup> Vergl. Knorr, diese Berichte 18, 1565; Paal, diese Berichte 18, 2254.

<sup>2)</sup> Feist, diese Berichte 26, 755.

Die Identität ergab sich aus Schmelzpunkt, Analyse, Flüchtigkeit mit Wasserdampf, Grünsärbung eines mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahns durch die Dämpfe, bezw. Rothfärbung eines solchen bei Destillation mit Zinkstaub.

Die Estersäure,  $C_{12}H_{14}O_3$  (Methylfuraneessigcarbonsäureester, Schmp. 109°) ist in Aether erheblich leichter löslich, als die Dicarbonsäure. Sie krystallisiert daraus in prachtvollen glänzenden Krystallen, deren Messung ich der Güte des Hrn. Dr. Carlo Riva in Mailand verdanke. Hr. Dr. Riva berichtet darüber: »Krystalle aus Essigester.

Krystalsystem: Triklin  $a:b:c = 0.7112:1:0.7358$

$\alpha = 93^\circ 40'$   $\beta = 111^\circ 22'$   $\gamma = 112^\circ 22'$

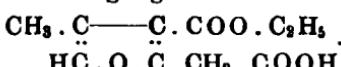
Beobachtete Formen  $\{100\}$   $\{010\}$   $\{001\}$   $\{0\bar{1}1\}$   $\{\bar{1}01\}$   $\{\bar{1}\bar{1}1\}$

	Zahl der Kanten	Gemessen	Berechnet
(100) (010)	5	64° 14'	—
(010) (001)	7	76° 28'	—
(100) (0\bar{1}1)	6	65° 5'	—
(001) (\bar{1}\bar{1}1)	4	54° 42'	—
(010) (\bar{1}\bar{1}1)	6	66° 14'	—
(001) (0\bar{1}1)	1	41° 24'	41° 6'
(001) (\bar{1}01)	4	62° 22'	62° 23'
(100) (0\bar{1}1)	6	84° 37'	84° 48'
(\bar{1}\bar{1}1) (\bar{1}01)	4	36° 21'	36° 25'
(\bar{1}\bar{1}1) (0\bar{1}1)	4	75° 12'	75° 14'

Vorherrschend  $\{100\}$   $\{010\}$   $\{001\}$ .

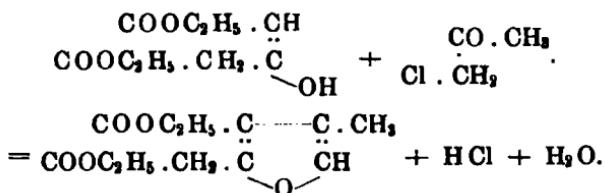
Eine optische Achse ist fast senkrecht sichtbar durch  $\{100\}$ . Infolge der dadurch stattfindenden, conischen Refraction findet auf den Flächen  $\{100\}$  keine Auslöschung statt. — Eine Bisectrix sehr schief sichtbar durch  $\{010\}$ . — Auf  $\{001\}$  bildet die Auslösungsrichtung mit der Kante (010) (100) einen Winkel von  $90^\circ 11'$ .

Beim Erhitzen für sich geht die Estersäure unter Abgabe von Kohlendioxyd in einen Monocarbonsäureester über, welcher beim Verseifen ebenfalls die 2.4-Dimethylfurran-3-carbonsäure ergibt, wodurch für die Estersäure die Constitution eines 2-Methylfurran-4-essigsäure-3-carbonsäureesters festgelegt wird:



Fasst man alle Resultate zusammen, so ergibt sich, dass zur Bildung dieser Furfuranderivate der Acetondicarbonsäureester in seiner

Enolform mit Chloraceton reagirt und das Ammoniak lediglich Salzsäure abspaltend wirkt:



Es entsteht ein Derivat des 2.4-Dimethylfurfurans neben geringen Mengen eines 2.5-Dimethylpyrrolderivates, sodass die Condensation des Chloracetons in zwei Richtungen, sowohl mit der Methylengruppe der Ketonform des Acetondicarbonsäureesters, als mit der Hydroxylgruppe seiner Enolform stattfindet.

Hantzsch hatte, als er Chloraceton mit Acetessigester und wässrigem Ammoniak condensirte, einen 2.4-Dimethylpyrrolcarbonsäureester erwartet, statt dessen aber auch das 2.5-Dimethylderivat als Krystallabscheidung, neben viel Oel, erhalten. Vermuthlich enthalten diese Oele ebenfalls Furfuranderivate. Hr. Widmer hat es auf Veranlassung des Einen von uns unternommen, dieser Frage in Verbindung mit der weiteren Ausarbeitung der oben skizzirten Reactionen näherzutreten.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. d. Eidg. Polytechnicums. April 1899.

**269. Ossian Aschan: Ueber die Bildung der Adipinsäure aus der um 80° siedenden Naphtenfraction des russischen Petroleumäthers.**

(Eingegangen am 10. Juni 1899.)

Im Jahre 1892 habe ich, auf Grund einer längeren, theils analytischen, theils synthetischen Untersuchung über die niedrigeren Naphtensäuren des bakuanischen Erdöls, die Ansicht ausgesprochen<sup>1)</sup>, dass diese Säuren keine Abkömmlinge der in demselben Material vorkommenden Naphtene sind, falls letztere gemäss der zu jener Zeit allgemein verbreiteten Ansicht ausschliesslich als Hexamethylenverbindungen (Cyclohexane) aufgefasst werden. Aus diesem Grund schien mir die letztere Behauptung nicht stichhaltig. Die einzigen Thatsachen, welche dafür sprachen, waren einige, besonders in dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3661.