

Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom des Kernes statt des Wasserstoffs eine Seitenkette enthält, keine Imidoäther geben. So konnten Orthotolunitril, die Cyanide des *m*- und *p*-Xylols, α -Cyan-naphtalin, *o*-Nitro-*p*-cyantoluol und das *o*-Amido-*p*-cyantoluol in die entsprechenden Imidoäther nicht übergeführt werden. Ich habe nun versucht, aus dem Orthonitrobenzonitril den entsprechenden Imidoäther zu gewinnen und bin zu diesem Zwecke vom *o*-Nitrilanilin ausgegangen, das ich nach der Sandmeyer'schen Methode¹⁾ mit einer kleinen Modification von Müller²⁾ in das Nitril verwandelte.

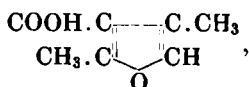
5 g des Nitrils werden in 50 g wasserfreiem Benzol gelöst, 2 g absoluten Alkohols hinzugefügt und 2 g getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Gut verkorkt wurde die Flüssigkeit acht Tage stehen gelassen, es zeigte sich jedoch keine Krystallausscheidung. In einer flachen Schale liess ich nun das Gemisch über Natron und Schwefelsäure stehen; nach dem Verdunsten des Benzols, Alkohols und der Salzsäure blieb ein gelber Körper zurück, der den Schmp. 109° zeigte, also das unveränderte Nitril war. Noch zweimal wurde der Versuch wiederholt, jedoch mit demselben Misserfolg.

Vorstehende Untersuchung ist unter Leitung des Hrn. Geh. Reg.-Rathes Prof. Dr. Pinner ausgeführt worden.

306. Franz Feist: Ueberführung der Cumalinsäure in ein Isomeres der Dehydroschleimsäure.

(Eingeg. am 13. Juni 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor acht Jahren³⁾ gelang es mir, die Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure) nach zwei Richtungen hin abzubauen. Während die freie Säure mit Brom und Wasser in der Kälte unter Kohlensäureverlust in ein, der Pyrotitarsäure isomeres, Furfuranderivat — nämlich 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure,



übergeht, deren Constitution vor einiger Zeit eingehend begründet wurde⁴⁾, wird der Isodehydracetsäureäthylester durch Brom zunächst in ein Monobromderivat verwandelt, welches beim Kochen mit

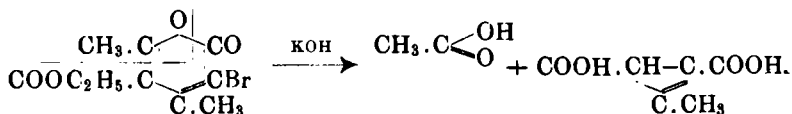
¹⁾ Diese Berichte 18, 1493 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 28, 151 [1895].

³⁾ Diese Berichte 26, 759 [1893].

⁴⁾ Feist und Molz, diese Berichte 32, 1766 [1899]; B. Widmer, Inaug.-Dissert. Zürich (Leemann) 1901.

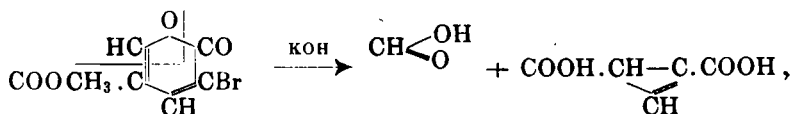
concentrirtem wässrigem Kali neben Essigsäure eine zweibasische Säure $C_6H_6O_4$ liefert.

Die Zusammensetzung, Eigenschaften und Umsetzungen derselben führten eindeutig dazu, ihr die Constitution einer Methyltrimethenyldicarbonsäure zuzuschreiben, gebildet im Sinne des Schemas:

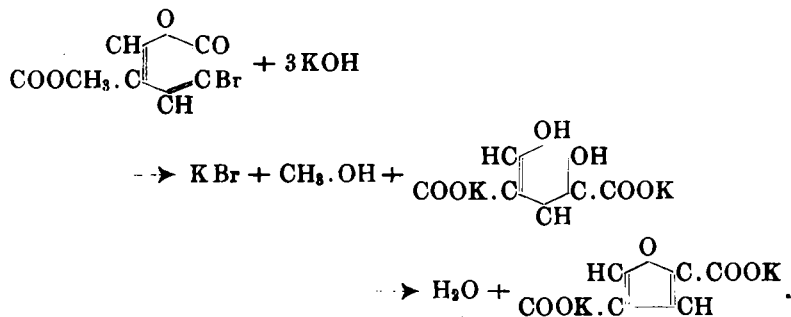


Danach repräsentirt diese Säure das erstbekannte Derivat eines ungesättigten Kohlenstoffdreirings (Trimethenyl).

In dem Bestreben, weitere Angehörige dieser interessanten Gruppe — vor allem auch die Muttersubstanz selbst — kennen zu lernen, unterwarf ich schon vor einiger Zeit Cumalinsäure, speciell den Bromcumalinsäuremethylester¹⁾, der analogen Behandlung. Es sollte in diesem Falle Ameisensäure und Trimethenyldicarbonsäure entstehen,



aus welcher durch Kohlensäureabspaltung zum Trimethenyl selbst zu gelangen wäre. Die Erwartungen in dieser Richtung haben sich bisher nicht erfüllt, dagegen ist die Umwandlung des Cumalinderivats in eine Furfuranverbindung auch hier realisirbar gewesen und führte zu Furfuran-2.4-dicarbonsäure im Sinne folgenden Schemas:



Bisher war nur eine Dicarbonsäure des Furfurans, die Dehydroscleimsäure (oder 2.5-Dicarbonsäure), bekannt. Gleichzeitig ist durch diese Umwandlung die Stellung des Bromatoms im Bromcumalinsäureester festgelegt; sie ist ganz entsprechend derjenigen im Bromisodehydracetsäureester.

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 17, 2396 [1884]; Ann. d. Chem. 264, 275 [1891].

Während ich die Versuche, Trimethenyldicarbonsäure aus Cumalinsäure oder Derivaten derselben darzustellen, fortsetze, veröffentliche ich die experimentellen Ergebnisse über die Synthese der Furfurandicarbonsäure jetzt schon, da v. Pechmann¹⁾ ebenfalls eine erneute Bearbeitung der Cumalinsäure in Aussicht stellt.

Experimentelles.

Das Ausgangsmaterial, Bromcumalinsäuremethylester, wurde durch längere Einwirkung von Brom (17 g) auf Cumalinsäuremethylester (5 g) in Chloroformlösung (30 g), Entfernen des Bromüberschusses und der Bromwasserstoffsäure und Krystallisirenlassen dargestellt und zeigte die von v. Pechmann (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften

Furfuran-2.4-dicarbonsäure, ($C_6H_4O_5 + H_2O$).

Bromcumalinsäuremethylester (5 g) wird in eine kalte Lösung von Kali (10 g) in Wasser (20 g) eingetragen, wobei er sich sofort unter Wärmeentwicklung auflöst; man kocht dann noch etwa 20 Minuten am Rückflusskühler, kühlt ab und neutralisirt mit der berechneten Menge Schwefelsäure (8.5 g + 8 ccm Wasser), wobei sich reichlich Kaliumsulfat abscheidet. Dann wird die ganze Masse auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der braune, feste Rückstand im Soxhletapparat mit Aceton extrahirt. Nach Abdunsten des Acetons hinterbleibt eine braune, halbfeste, halbsyrupöse Masse, die durch Abpressen auf Thon, Waschen mit Ligroin und Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle in weisse, atlasglänzende Krystallblättchen verwandelt wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (3.7 g).

In reinem Zustand schmilzt die neue Verbindung bei 266°, sie sublimirt, wenn auch schwierig, schon unterhalb des Schmelzpunktes. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton, ebenso in Soda und Alkali, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser²⁾, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwer löslich in Aether und Ligroin.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält ein Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.

($C_6H_4O_5 + H_2O$). Ber. H_2O 10.34. Gef. H_2O 10.58, 10.75, 10.72.

$C_6H_4O_5$ (bei 110° getrocknet).

Ber. C 46.15, H 2.56.

Gef. » 46.16, 45.81, 45.92, » 3.00, 2.93, 2.71.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1408 [1901].

²⁾ Aber nur in reinem Zustande; sie fällt beim directen Ansäuern des Reactionsproductes selbst in concentrirter Lösung nicht aus.

Dieselbe Bruttoformel $C_6H_4O_3$ entspricht auch einer Oxycumalinsäure; doch wäre dies eine einbasische Oxylactonsäure, während die vorliegende Verbindung gemäss der Zusammensetzung ihrer Salze eine echte Dicarbonsäure ist.

Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat bereitet, krystallisirt beim Eindunsten der Lösung in zu Krusten vereinigten Nadelchen.

$(C_6H_2O_5Ca + 3H_2O)$. Ber. H_2O 21.77, Ca 16.12.

Gef. » 20.70, » 15.91.

$C_6H_2O_5Ca$. Ber. Ca 20.61. Gef. Ca 20.07.

Das Baryumsalz, mittels Baryumcarbonat bereitet, krystallisirt in rosettenförmig geordneten kurzen Nadeln. Es verwittert schon etwas an der Luft.

$(C_6H_2O_5Ba + 4H_2O)$. Ber. H_2O 19.90, Ba 37.95.

Gef. » 18.79, » 38.12.

$C_6H_2O_5Ba$. Ber. Ba 47.40. Gef. Ba 46.94.

Das Silbersalz, aus der Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat gefällt, scheidet sich fein krystallinisch ab, ist sehr lichtbeständig, löst sich in heissem Wasser, wird aber beim Kochen damit unter Bräunung allmählich zersetzt. Zur Analyse wurde das direct gefällte Salz mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 70° getrocknet.

$C_6H_2O_5Ag_2$. Ber. C 19.46, H 0.54, Ag 58.38.

Gef. » 19.46, » (1.40), » 58.07, 58.06.

Die wässrige Lösung der freien Säure liefert ferner mit:

Mercuronitrat: eine dicke, weisse, in der Wärme beständige Fällung; Bleiacetat: einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag; Eisenchlorid: weisse, flockige Fällung; Quecksilberchlorid: keinen Niederschlag, auch nicht in der Wärme.

Die Säure entfärbt Soda-Permanganatlösung schnell, ebenso Bromwasser ziemlich rasch. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Die Säure ist sehr beständig; die Carboxyle haften fest. Man kann die Säure ziemlich lange über den Schmelzpunkt (auf 270°) erhitzen, ohne dass der Schmelzpunkt des wieder erstarrten Productes eine Aenderung zeigt. Sie lässt sich sogar zum Theil unzersetzt destilliren und bleibt selbst bei dreistündigem Erhitzen mit der zehnfachen Menge Eisessig im Rohr auf 170° völlig unverändert. Es gelingt also nicht, zu einer der zwei entsprechenden Monocarbonsäuren — Brenzschleimsäure bezw. der noch unbekannten Furfuran- β -carbonsäure — durch einfache Kohlensäureabspaltung zu kommen.

Der Dimethylester, durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas gebildet, scheidet sich zum Theil direct, zum Theil beim Eingiessen in Wasser in Kryställchen ab.

Aus Methylalkohol umgelöst, krystallisirt er in glänzenden, flächenreichen Prismen vom Schmp. 109—110°. Schon bei 70—80° verflüchtigt sich der Ester langsam. Die alkoholische Mutterlange des Esters riecht stark terpenartig, wohl nach etwas entstandenem Furfuran.

Versuche, durch partielle Verseifung des Esters zu Estersäuren und durch (Kalk-)Destillation dieser letzteren zu Estern einbasischer Säuren zu gelangen, konnten wegen schwieriger Beschaffung grösserer Mengen des kostbaren Materials bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Kiel. Chem. Institut der Universität.

307. Fr. Fichter und Heinrich Schiess: Ueber benzylirte Acetondicarbonensäureester.

(Eingegangen am 14. Juni 1901.)

Vor etwa 10 Jahren stellte v. Pechmann den Acetondicarbonsäureester dar, der infolge seiner Constitution eine noch viel grössere Mannigfaltigkeit bei der Ausführung von Synthesen erlaubt als der Acetessigester¹⁾. v. Pechmann führte im Verein mit Dünschmann die Synthesen mehrerer alkylsubstituierter Acetondicarbonensäureester durch: unter diesen beschrieb er auch den $\alpha\alpha'$ -Dibenzylacetondicarbonensäureester in folgender Art: »In üblicher Weise gewonnen, erstarrt er in Winterkälte zu einem dicken Brei feiner Nadelchen, welche an der Pumpe abgesaugt und aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

$C_{23}H_{26}O_5$. Ber. C 72.25, H 6.81.

Gef. » 72.39, » 6.82.

Schmp. 92°. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction²⁾

Wir wollten diesen Ester darstellen zu dem Zwecke, daraus durch Reduction die entsprechende symmetrische Dibenzyl- β -oxyglutarsäure zu gewinnen, die uns dann bei der Destillation eine Dibenzylvinylessigsäure hätte liefern sollen³⁾. Aber wir kamen bei diesen Versuchen theilweise zu anderen Resultaten als v. Pechmann und Dünschmann.

Zur Synthese wurde ein Mol.-Gewicht Acetondicarbonensäureester⁴⁾ mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat und einem Mol.-Gew. Benzyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 159 [1891]. ²⁾ loc. cit. pag. 185.

³⁾ Vergl. Fichter und Krafft, diese Berichte 32, 2799 [1899].

⁴⁾ Der Acetondicarbonensäureester wurde durch Sättigen einer absolut alkoholischen Lösung bezw. Suspension von Acetondicarbonsäure mit Chlorwasserstoffgas nach den Angaben von v. Pechmann bereitet: nach 12-stündigem Stehen wurde die grösste Menge des gelösten Chlorwasserstoffes durch anhaltendes