

52. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens VII¹⁾

von H. Schmid, M. Hochweber und H. v. Halban.

(24. XII. 46.)

Wie aus den früheren Abhandlungen bekannt ist, entsteht bei der Belichtung des farblosen Tetrabenzoyl-äthylens ein intensiv gelb-orange gefärbter Stoff. Das Photoprodukt erhielt die Bezeichnung „B“ und zeichnet sich durch grosses Reaktionsvermögen und geringe Beständigkeit aus.

Im Bestreben, einen näheren Einblick in die Konstitution des „B“ zu erhalten, haben in jüngster Zeit *H. Keller* und *H. v. Halban* namentlich die Einwirkung von Säuren auf „B“ näher studiert²⁾. „B“, das als Isomeres des Tetrabenzoyl-äthylens aufgefasst wurde und die Bruttoformel $C_{30}H_{20}O_4$ zugeteilt erhielt, geht mit starken Mineralsäuren unter Anlagerung von Wasser in eine Carbonsäure „C“ ($C_{30}H_{22}O_5$) über. Die letztgenannte Säure erhielt man auch indirekt, über gut krystallisierende, neutral reagierende Anlagerungsprodukte von aliphatischen Fettsäuren an „B“ und nachfolgende Spaltung mit Mineralsäure oder Lauge, neben der zuerst angelagerten Fettsäure. Für die genannten Zwischenprodukte, als $C_{1,II}-C_{1,V}$ bezeichnet, gaben die Autoren die Summenformel $C_{31}H_{21}O_6R$ ($R = CH_3$ bis $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$) an. Die Aufstellung dieser und der andern Bruttoformeln stützte sich auf die Ergebnisse von C, H-Bestimmungen und physikalisch ermittelten Molekulargewichten. Es gelang bisher aber nicht, den chemischen Aufbau eines der erwähnten Umwandlungsprodukte von „B“ anzugeben.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Strukturermittlung von „C“, das infolge seiner glatten Bildung aus „B“ mit dem letzteren in einem nahen konstitutionellen Zusammenhang stehen muss.

Die Carbonsäure „C“ krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther in farblosen Nadeln vom Smp. 142—143°; nach Verreiben der Krystalle in einer Achatschale stieg der Smp. auf 154—155°. Da aber ein solches Präparat beim erneuten Umkrystallisieren wieder richtig bei 142—143° schmelzende Krystalle lieferte, dürfte Dimorphie vorliegen.

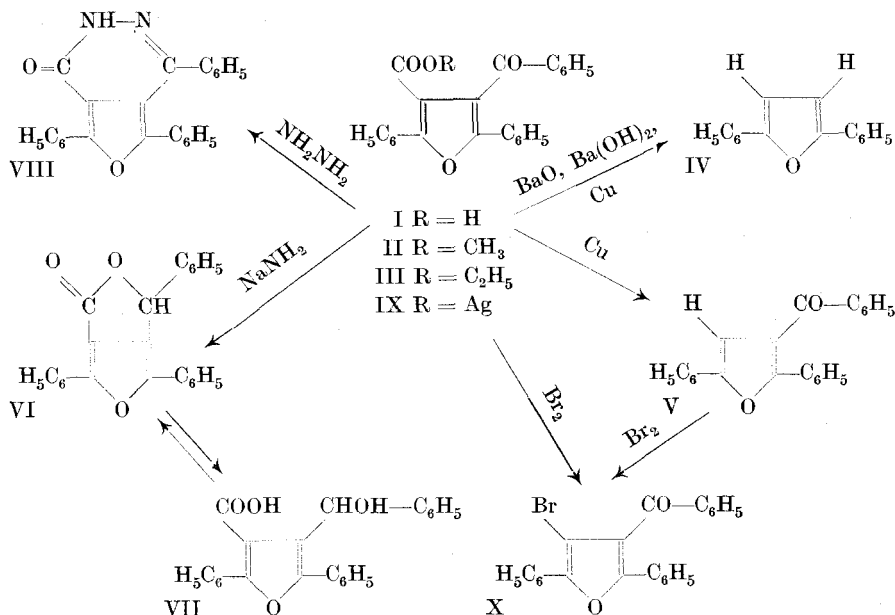
Die Verbindung „C“ (I) ist, wie erwähnt, eine Carbonsäure und lässt sich mit Lauge titrieren. Ihre Salze sind gegen überschüssiges Alkali stabil. Zahlreiche von uns ausgeführte Äquivalentgewichtsbestimmungen, wobei stets Werte um 373 gefunden wurden, legten die Unhaltbarkeit der früher angenommenen Summenformel dar und be-

¹⁾ VI. Mitteilung, *Helv.* **29**, 1466 (1946).

²⁾ *Helv.* **28**, 59 (1945).

wiesen mit den Werten von C,H-Bestimmungen¹⁾ für „C“ die Bruttoformel $C_{24}H_{16}O_4$ ($M = 368,13$). Mit Diazomethan oder durch Kochen mit methanolischer bzw. alkoholischer Schwefelsäure entstanden ferner der „C“-Methylester (II)²⁾ ($C_{23}H_{15}O_2 \cdot COO \cdot CH_3$) und der entsprechende Äthylester (III) ($C_{23}H_{15}O_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$). Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge liessen sich die beiden Ester wieder in (I) überführen. „C“ ist mit keiner der in der chemischen Literatur beschriebenen Verbindungen der gleichen Bruttoformel identisch.

Von den 4 Sauerstoffatomen des „C“ sind 2 als diejenigen einer Carboxylgruppe ermittelt worden. Der Methylester (II) liess sich nicht acetylieren; da auch eine *Zerewitinoff*-Bestimmung negativ verlief, ist das Fehlen von Hydroxylgruppen bewiesen. Bei der Einwirkung von Hydroxylaminacetat auf (II) erfolgte keine Reaktion, was auf die Abwesenheit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe hindeutet. Die restlichen zwei O-Atome müssen daher als Äthersauerstoffe oder in Form von reaktionsträgen Carbonylgruppen vorliegen.



Einen ersten Einblick in die Konstitution von „C“ erhielten wir durch eine trockene Destillation dieser Verbindung mit einem Gemisch von Bariumoxyd-Bariumhydroxyd-Naturkupfer „C“ bei 1 mm Druck. In recht guter Ausbeute entstand dabei das 2,5-Diphenylfuran (IV). Den gleichen Stoff erhält man durch Wasserabspaltung aus Dibenzoyl-äthan³⁾. Nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt

¹⁾ Die Unterschiede der berechneten C, H-Werte beider Bruttoformeln liegen innerhalb der Fehlergrenzen. ²⁾ *Helv.* **28**, 59 (1945).

³⁾ *S. Kapf und C. Paal, B.* **21**, 3057 (1888).

waren beide Verbindungen identisch. Ein anderes Reaktionsprodukt lieferte die zersetzende Destillation von „C“ mit Kupferpulver allein. Unter Abspaltung von CO_2 bildete sich eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$, welche sich als identisch mit dem bekannten 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan (V) erwies¹⁾.

Durch diese Resultate war „C“ als Carboxy-2,5-diphenyl-3-benzoyl-furan gekennzeichnet. Einzig die Stellung der Carboxylgruppe war noch unbestimmt. Wir hofften nun durch Behandlung von (II) mit Natriumamid in siedendem Toluol die Benzoylgruppe zu einer Carboxylgruppe abbauen zu können und so zu einer leicht identifizierbaren Substanz zu gelangen. Bei der Durchführung dieser Reaktion mit nachfolgender Essigsäure-anhydrid-Behandlung entstand hingegen ein im Ultraviolett intensiv blauviolett fluoreszierender Stoff der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (VI). Diese Verbindung wird beim Kochen mit Lauge unter Verbrauch eines Äquivalentes Alkali zu einer Oxycarbonsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (VII) aufgespalten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ging die Säure unter Wasserabspaltung wieder in (VI) über. Durch diese Eigenschaft ist (VI) als γ - (oder δ)-Lacton charakterisiert. Seine Entstehung aus „C“ bei der Reaktion mit Natriumamid ist so zu verstehen, dass durch dieses Reagens zuerst der Carbonyl-Sauerstoff zur Hydroxylgruppe reduziert wird. Verseifung des Esters und Wasserabspaltung mittels Essigsäure-anhydrid führt dann zum Lacton (VI). Wenn man bei dieser Reaktion die Bildung von 7- oder mehrgliedrigen Lactonringen als ausgeschlossen erachtet, so kann aus „C“ (I) nur dann ein Lacton entstehen, wenn die Carboxylgruppe am C-Atom 4 des Furankernes haftet. Damit sind aber die Formeln (I) für „C“ und (VI) und (VII) für das Lacton und die Oxysäure bewiesen.

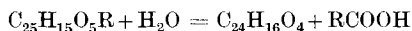
Für die 4-Stellung der Carboxylgruppe spricht ferner eine bereits von *H. Keller* und *H. v. Halban* aus dem Reaktionsprodukt von „C“ mit Hydrazinacetat in schlechter Ausbeute isolierte Verbindung²⁾, die nach unseren Befunden annähernd auf die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ stimmende Analysenwerte zeigte und als Pyridazinonderivat (VIII) aufzufassen ist. Die Resistenz der am C-Atom 3 stehenden Carbonylgruppe gegenüber Hydroxylaminacetat findet eine Parallele in ähnlich gebauten Stoffen der aromatischen Reihe.

Die für „C“ aufgestellte Konstitutionsformel (I) liess sich noch auf einem anderen Wege beweisen: Während sich „C“ gegenüber Brom als resistent erwies (kein leicht substituierbares Furan-H-Atom!), ging ihr Silbersalz (IX) die Reaktion nach *Hunsdiecker* zum 4-Brom-2,5-diphenyl-3-benzoyl-furan (X) ein, in welchem das Bromatom der Carboxylgruppe in „C“ entspricht. Der gleiche Stoff entsteht auch durch direkte Bromierung von 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan (V)¹⁾.

¹⁾ *E. P. Kohler* und *W. N. Jones*, *Am. Soc.* **41**, 1257 (1919).

²⁾ *Helv.* **28**, 59 (1945).

Wie oben erwähnt wurde, lässt sich „C“ auch aus den Zwischenverbindungen $C_{1,II}-C_{1,V}$ durch Säure- oder Laugespaltung gewinnen. Bei der titrimetrischen Verfolgung dieser Reaktion am Beispiel der Essigsäure- und Propionsäure-Anlagerungsverbindung haben wir festgestellt, dass die hierbei gebildete Menge an 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) (I) grösser war als sie nach der bisher angenommenen Bruttoformel zu erwarten gewesen wäre. Hingegen stimmten die erhaltenen Werte gut auf eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{25}H_{15}O_5 \cdot R$ ($R = CH_3$ bzw. $CH_2 \cdot CH_3$) die nach der folgenden Gleichung zerfällt.



Zur Bestätigung dieses Befundes haben wir noch die krystallisierte, aber wenig beständige Anlagerungsverbindung von „B“ und Methoxy-essigsäure hergestellt, der auf Grund von C,H- und Methoxylbestimmungen die Formel $C_{25}H_{15}O_5 \cdot CH_2O \cdot CH_3$ zukommen muss. Die allgemeine Formel der Anlagerungsprodukte ist daher $C_{25}H_{15}O_5 \cdot R$.

In den Abbildungen A und B sind noch die Absorptionsspektren einiger interessierender Verbindungen in Alkohol wiedergegeben. Auffällig ist besonders die grosse Ähnlichkeit der Spektren des Lactons (VI) und der Anlagerungsverbindung $C_{25}H_{15}O_5 \cdot CH_3$, die auf eine enge strukturelle Verwandtschaft schliessen lässt. Über die Konstitution der letztgenannten Verbindung, sowie diejenige von „B“ selber — aus dem hier Gesagten geht hervor, dass die früher vertretene Ansicht, wonach „B“ ein Isomeres von „A“ ist, nun zweifelhaft geworden ist — hoffen wir später berichten zu können.

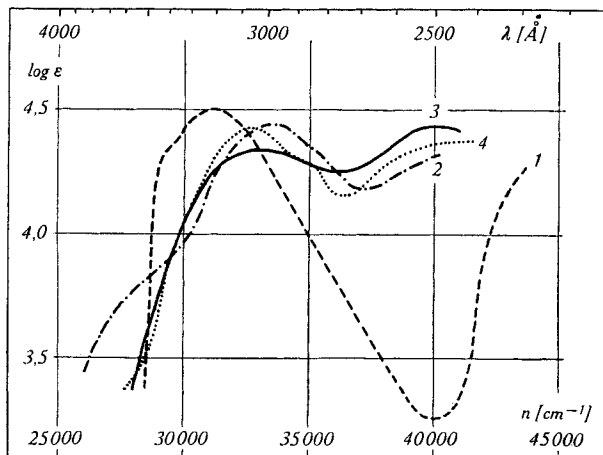


Fig. A.

- | | |
|----------------------------------------------------|------------|
| 1. 2,5-Diphenyl-furan (IV) | in Alkohol |
| 2. 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan (V) | in Alkohol |
| 3. 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) (I) | in Alkohol |
| 4. 4-Brom-2,5-diphenyl-3-benzoyl-furan (X) | in Alkohol |

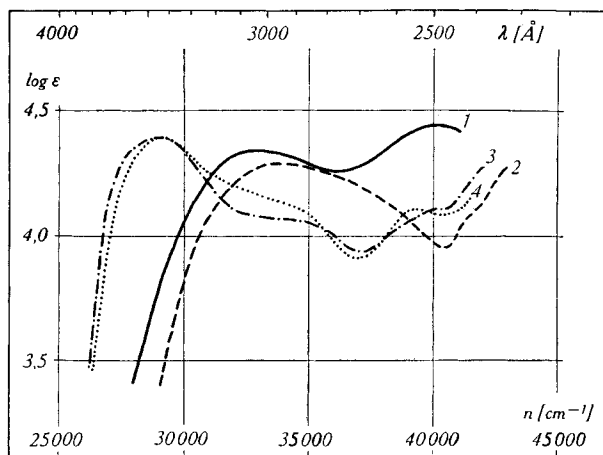


Fig. B.

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| 1. 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) (I) | in Alkohol |
| 2. 2,5-Diphenyl-3-hydroxy-benzyl-furancarbonsäure-(4) (VII) | in Alkohol |
| 3. Lacton der 2,5-Diphenyl-3-hydroxy-benzyl-furancarbonsäure-(4) (VI) | in Alkohol |
| 4. Anlagerungsverbindung „B“ + Essigsäure (C _{1,11}) | in Alkohol |

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte wurden unter dem Mikroskop bestimmt.)

Die Darstellung von „C“, 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) (I) erfolgte nach der Vorschrift von *H. Keller* und *H. v. Halban*¹⁾.

C₂₄H₁₆O₄ (MG 368,13) Ber. C 78,23 H 4,38%
Gef. „ 78,13 „ 4,53%²⁾

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes hat man abgewogene Substanzmengen in 20 cm³ Alkohol gelöst und mit wässriger 0,1-n. Lauge und Phenolphthalein als Indikator titriert:

0,4282; 0,3617; 0,7894 g Subst. verbrauchten 11,55; 9,70; 21,25 cm³ 0,1-n. Kalilauge
0,5000; 0,0810 g Subst. verbrauchten 13,45; 2,15 cm³ 0,1-n. Natronlauge

Äquiv.-Gew. Ber. 368

Gef. 371; 373; 372; 372; 377 (im Mittel 373)

2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4)-methylester (II).

a) 2,0 g „C“ (I) wurden in abs. Äther gelöst und mit einer frisch bereiteten absoluten ätherischen Diazomethanlösung (2% Überschuss) versetzt. Die Lösung liess man eine halbe Stunde lang stehen und dampfte dann im Vakuum ein. Der Rückstand, bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Methanol umkrystallisiert, ergab 1,2 g farblose Nadelchen. Schmelzpunkt des 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4)-methylesters 140–141°.

b) 0,30 g „C“ wurden mit 15 cm³ absolutem Methanol und 0,3 cm³ konz. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann fügte man die Hälfte der zur Neutralisation der Schwefelsäure berechneten Menge Natriumhydrogencarbonat zu und goss die Lösung in Eiswasser ein. Die abgenutzte flockige Ausfällung ergab aus Methanol umkrystallisiert farblose Nadelchen vom Smp. 140–141°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt

¹⁾ *Helv.* **28**, 59 (1945).

²⁾ Mittelwerte aus 12, innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmenden Analysen früherer Arbeiten, vgl. *Helv.* **28**, 59 (1945).

nach a) zeigte keine Erniedrigung. Der Methylester liess sich im Kugelrohr bei 205—210° (Luftbad) und 0,3 mm Druck als sofort erstarrendes Öl vom Smp. 141° destillieren. Vor- und Nachlauf waren nur in Spuren vorhanden.

$C_{25}H_{18}O_4$ (MG. 382,15)	Ber. C 78,50	H 4,75	OCH_3 8,11%
	Gef. „ 78,21	„ 4,79	„ 8,10%

Die Substanz enthielt keinen aktiven H.

Zur Verseifung hat man 78,5 mg des obigen Esters mit 10 cm³ 5-proz. alkoholischer Kalilauge 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure und Entfernen des Alkohols im Vakuum saugte man ab und krystallisierte die in guter Ausbeute erhaltene Säure aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther um. Der Schmelzpunkt der erhaltenen farblosen Nadeln lag bei 142°. Im Gemisch mit 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Zur Kontrolle wurde noch das Äquivalentgewicht bestimmt:

36,6 mg Subst. verbrauchten	4,89 cm ³ 0,02-n. Natronlauge
Äquiv.-Gew.	Ber. 368,13 Gef. 374

2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4)-äthylester (III).

Die Darstellung erfolgte wie beim Methylester unter b) beschrieben. Nach dem Umlösen aus Alkohol erhielt man den 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4)-äthylester in Form farbloser Nadeln vom Smp. 120°.

$C_{26}H_{20}O_4$ (MG. 396,16)	Ber. C 78,75	H 5,09	OC_2H_5 11,36%
	Gef. „ 78,83	„ 5,38	„ 11,22%

2,5-Diphenyl-furan (IV) aus „C“.

2,0 g „C“, 4,0 g Bariumoxyd, 4,0 g entwässertes Bariumhydroxyd und 5,0 g Naturkupfer C wurden innig verrieben und im Kugelrohr bei 1 mm Druck unter ständigem Drehen über freier Flamme erhitzt. Das gelbbraune Sublimat unterwarf man bei 2 mm Druck einer Destillation aus dem Kugelrohr. Die Hauptmenge destillierte bei 155° (Luftbad) als schwach gelblich gefärbtes Öl, das nach einiger Zeit erstarrte (0,8 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol erhielt man farblose Blättchen von nadeliger Struktur; Smp. 88°. Ausbeute 67% der Theorie. Die Krystalle zeigten unter der Quarzlampe eine blaue Fluoreszenz. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure ist braunrot gefärbt, stark grün fluoreszierend. Beim Erwärmen der Lösung schlägt die Farbe nach gelbgrün um, mit stark blaugrüner Fluoreszenz.

$C_{16}H_{12}O$ (MG. 220,10)	Ber. C 87,23	H 5,50%
	Gef. „ 87,44	„ 5,78%

Das 2,5-Diphenyl-furan¹⁾ gewannen wir am besten durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die siedende essigsäure Lösung von Dibenzoyl-äthan. Smp. 88°. Es war in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem beschriebenen Abbauprodukt aus „C“ und zeigte im Gemisch mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan aus „C“ (V).

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1,5 g „C“ mit 15 g Naturkupfer C im Kugelrohr auf 250—270° (Luftbad) und 12 mm Druck destillierte im Laufe einer Stunde ein gelbes, bald glasig erstarrendes Öl über. Zur Reinigung hat man das Rohprodukt nochmals bei 235—240° (Luftbad) und 3 mm Druck destilliert und mehrmals aus Methanol umkrystallisiert. Man erhielt 0,30 g (23% der Theorie) unter der Quarzlampe hellgrün fluoreszierende Nadeln vom Smp. 78°. Das Gemisch mit authentischem, bei 78—79° schmelzendem 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan schmolz bei der gleichen Temperatur.

$C_{23}H_{16}O_2$ (MG. 324,13)	Ber. C 85,15	H 4,98%
	Gef. „ 85,11	„ 5,07%

¹⁾ S. Kappf und C. Paal, B. 21, 3057 (1888).

Das zum Vergleich benötigte 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan¹⁾ gewannen wir durch 4-stündiges Kochen von 0,2 g Tribenzoyl-äthan in 10 cm³ 95-proz. Alkohol mit 2 cm³ konz. Salzsäure und Umlösen des Reaktionsproduktes aus Alkohol. Smp. 78—79°.

Lacton (VI) aus „C“.

2,0 g „C“-Methylester (II) wurden mit 0,4 g Natriumamid in 7 cm³ Toluol 11 Stunden zum Sieden erhitzt. Man goss unter starkem Rühren in Wasser und schüttelte mit Äther aus. Der wässrige Anteil wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhitze man den gut getrockneten Rückstand 1½ Stunden mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid zum Sieden. Man entfernte hierauf das Essigsäure-anhydrid im Vakuum und destillierte den Rückstand bei 0,01 mm Druck im Kugelrohr, wobei die Hauptmenge bei 185—230° (Luftbad) in Form gelbgefärbter Krystalle sublimierte; diese wogen nach dem Waschen mit heissem Methanol 450 mg. Aus dem Rückstand der Hochvakuumsublimation liessen sich durch Behandeln mit Aceton noch weitere 100 mg derselben Substanz gewinnen. Gesamtausbeute etwa 30% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton, Aceton-Dioxan, Dioxan-Methanol fiel das Lacton als farblose Krystalle vom Smp. 232—234° (bei teilweiser Sublimation) an. Die Lösung der Substanz fluoreszierte am Tageslicht intensiv blauviolett.

C ₂₄ H ₁₆ O ₃ (MG. 352,13)	Ber. C 81,79	H 4,58%
	Gef. „ 81,87	„ 4,85%

2,5-Diphenyl-3-hydroxy-benzyl-furancarbonsäure-(4) (VII) aus dem Lacton (VI).

90,6 mg des Lactons (VI) wurden mit 10 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge ½ Stunde am Rückfluss gekocht und dann 3 Stunden stehen gelassen. Analog behandelte man eine Blindprobe. Die Titration der beiden Proben mit 0,02-n. Salzsäure ergab folgende Werte:
 Die Blindprobe verbrauchte 48,1 cm³ 0,02-n. Salzsäure ± 0,2 cm³
 Der Hauptversuch verbrauchte 35,7 cm³ 0,02-n. Salzsäure ± 0,2 cm³
 Zur Sprengung des Lactonringes wurden daher
 benötigt 12,4 cm³ 0,02-n. Salzsäure ± 0,4 cm³
 woraus sich für das Lacton (VI) ein Äquivalentgewicht von 365 ± 15, statt berechnet 352,13 ergibt.

Die titrierte Lösung des Hauptversuches wurde mit Salzsäure angesäuert, die Ausfällung abgenußt und noch einmal aus alkalischer Lösung umgefällt. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert erhielt man 65 mg (d. h. 68% der Theorie) farblose feine Kryställchen. Die Oxsäure (VII) schmolz um 168° unter Blasenbildung, erstarrte dann wieder krystallin und schmolz zum zweitenmal bei 232°, dem Schmelzpunkt des Lactons (VI). Eine Mischprobe des letzteren mit der auf 233° erhitzten Oxsäure zeigte erwartungsgemäss keine Schmelzpunktserniedrigung.

C ₂₄ H ₁₈ O ₄ (MG. 370,15)	Ber. C 77,81	H 4,90%
	Gef. „ 77,66	„ 4,95%

Pyridazinonderivat (VIII).

Die Herstellung erfolgte nach den Angaben von H. Keller und H. v. Halban²⁾. Aus 200 mg „C“ erhielt man nach öfterem Umkrystallisieren aus Methanol 30 mg blassgelbe Nadelchen vom Smp. 252°, deren Analysen ungefähr auf die Formel (VIII) stimmende Werte ergaben.

C ₂₄ H ₁₆ O ₂ N ₂ (MG. 364,15)	Ber. C 79,09	H 4,43	N 7,69%
	Gef. „ 78,18	„ 4,55	„ 7,57%

Die methanolische Lösung zeigte im Tageslicht intensiv blauviolette Fluoreszenz.

¹⁾ E. P. Kohler und W. N. Jones, Am. Soc. **41**, 1257 (1919).

²⁾ Loc. cit.

4-Brom-2,5-diphenyl-3-benzoyl-furan (X) aus dem Silbersalz von „C“ (IX).

Das Silbersalz der 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) („C“) erhielten wir durch Lösen von 0,80 g Säure in 20 cm³ Alkohol und Zusatz von 2-n. Natronlauge bis zur schwachen Rötung auf Phenolphthalein. Durch vorsichtige Zugabe von verd. Essigsäure wurde die Lösung wieder entfärbt und mit 0,37 g Silbernitrat in 5 cm³ Wasser tropfenweise versetzt. Nach längerem Stehen unter Lichtausschluss nutschte man das Silbersalz ab und wusch mit reichlich Wasser, dann mit Alkohol und Äther nach. Es wog nach dem Trocknen bei 80° 1,03 g.

In eine siedende Lösung von 1,00 g des oben erhaltenen Silbersalzes in 10 cm³ abs. Tetrachlorkohlenstoff liess man während $\frac{1}{4}$ Stunde 0,37 g Brom, gelöst in wenig Tetrachlorkohlenstoff, eintropfen, wobei das Brom fast momentan verbraucht wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 1 Stunde am Rückfluss gekocht, die etwas bromhaltige Lösung von Silberbromid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Den Rückstand haben wir nun bei 0,02 mm Druck und 170–200° (Luftbad) im Kugelrohr destilliert und unter Zusatz von Norit mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt 200 mg (24% der Theorie) des im Titel genannten Stoffes in Form schwach gelblicher Nadelchen vom Smp. 123°. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach E. P. Kohler und W. N. Jones¹⁾ aus 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan durch Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Vergleichsprodukt, das bei 122° schmolz, zeigte keine Erniedrigung, womit die Identität der beiden Präparate bewiesen ist.

$C_{23}H_{15}O_2Br$ (MG. 403,04)	Ber. C 68,48	H 3,75%
	Gef. „ 68,42	„ 3,65%

In gleicher Weise wie das 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furan unterwarfen wir auch die 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4) („C“) der Behandlung mit Brom. Bei der Aufarbeitung isolierten wir aber in gutes Ausbeute (80%) das unveränderte Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt).

Aufspaltung der Anlagerungsverbindungen $C_{1,II}$ und $C_{1,III}$ („B“ und Essig- bzw. Propionsäure) zu 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure-(4), („C“)

a) 0,2121 g $C_{1,II}$ wurden mit 40 cm³ Alkohol, 10 cm³ Wasser und 20 cm³ 0,1-n. Kalilauge 1 Stunde gekocht. In gleicher Weise führte man eine Blindprobe aus. Die Titration der beiden Proben mit Phenolphthalein als Indikator ergab folgende Werte:

Die Blindprobe verbrauchte	20,84 cm ³ 0,1-n. Schwefelsäure
Der Hauptversuch verbrauchte	11,00 cm ³ 0,1-n. Schwefelsäure
Zur Spaltung der Additionsverbindung wurden daher benötigt	9,84 cm ³ 0,1-n. Kalilauge

Hieraus ergibt sich für die Additionsverbindung ein Molekulargewicht von 431 (ber. für $C_{25}H_{15}O_5 \cdot CH_3$: 410,15). Durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Abfiltrieren wurde die unlösliche Säure abgetrennt (Ausbeute 97%) und nach Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als 2,5-Diphenyl-3-benzoyl-furancarbonsäure identifiziert. Vom Filtrat destillierten wir drei Viertel ab, neutralisierten das saure Destillat und wiesen darin mit S-Benzylthiuroniumchlorid die Essigsäure als S-Benzylthiuroniumacetat nach (Smp. 136° und Mischmp. 136°).

b) 0,500 g $C_{1,III}$ liess man in 15 cm³ Alkohol und 10 cm³ 1-n. wässriger Kalilauge gelöst 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde die Lösung, neben einer gleich ausgeführten Blindprobe mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert:

Die Blindprobe verbrauchte . .	99,20 cm ³ 0,1-n. Salzsäure
Der Hauptversuch verbrauchte .	77,00 cm ³ 0,1-n. Salzsäure
Die Spaltung benötigte also . .	22,20 cm ³ 0,1-n. Kalilauge

woraus sich für die Propionsäureadditionsverbindung ein Molekulargewicht von 450 errechnen lässt (Ber. für $C_{25}H_{15}O_5CH_2 \cdot CH_3$: 424,16).

¹⁾ Loc. cit.

Anlagerungsverbindung aus „B“ und Methoxy-essigsäure.

Die Methoxy-essigsäureadditionsverbindung stellten wir nach der gleichen Vorschrift her wie sie *H. Keller* und *H. v. Halban*¹⁾ für die andern C₁-Verbindungen angegeben hatten. Aus kaltem Schwefelkohlenstoff-Petroläther fiel die Verbindung in Form von farblosen Kryställchen an. Die Substanz ist sehr labil und verliert schon bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit die Methoxy-essigsäure teilweise. Beim Erwärmen sintert sie zusammen und liefert dann wechselnde Schmelzpunkte um 170°.

C ₂₅ H ₁₅ O ₅ ·CH ₂ O·CH ₃ (MG. 440,16)	Ber. C 73,61	H 4,58	OCH ₃ 7,04%
	Gef. „ 73,82; 73,47	„ 4,78; 4,65	„ 7,37%

Die Mikroanalysen wurden von Frl. Dr. *G. Bussmann*, Mikroanalytisches Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität, ausgeführt.

Physikalisch-Chemisches und Chemisches
Institut der Universität Zürich.

53. Sur l'acidolyse des amides I. etc.²⁾ Addendum

par **Emile Cherbuliez** et **Fritz Landolt**.

(24 XII 46)

Parmi les très nombreux travaux concernant l'urée, certains qui ont trait à l'action de divers acides sur ce corps nous avaient échappé. Citons notamment les brevets américain N° 2109941 (du 1. III. 1938) et anglais N° 561019 (accordé le 2. V. 1944) décrivant la formation d'amides par l'action d'acides organiques sur des urées³⁾. Pour autant que ces brevets fassent allusion au mécanisme de la réaction, des interprétations autres que l'acidolyse sont proposées. Dans un mémoire paru en 1936 (mais que le grand *Traité de Chimie organique de Grignard* ne cite pas dans le volume correspondant paru en 1939), *Baumgarten* (B. 69, 1929 [1936]) décrit la «sulfolyse» de l'urée par l'acide sulfurique anhydre, avec production d'acide amidosulfonique ou d'acide imidodisulfonique, selon les conditions de travail, mais il ne généralise pas ce processus d'acidolyse de l'urée.

Laboratoire de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Helv. 29, 1438 (1936).

³⁾ Nous remercions très vivement la *CIBA Société anonyme* à Bâle d'avoir bien voulu nous signaler et nous procurer le texte de ces brevets.