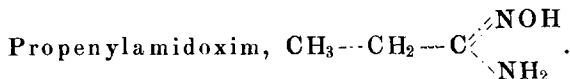


bisher an Material gefehlt, um eine Abtrennung des Diäthylazoxims von der Essigsäure durch directe fractionirte Destillation auszuführen. Darauf abzielende Versuche werden aber im Berliner Universitäts-Laboratorium fortgesetzt.



Schliesslich habe ich constatirt, dass sich aus dem Propionitril ebenso wie aus dem Acetonitril ein Amidoxim, das Propenylamidoxim darstellen lässt. Ich habe bislang nur das salzsaure Salz desselben analysirt und dabei die folgende Zahl erhalten.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsäuren Propenylamidoxim.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, HCl		
Cl	28.54	28.39 pCt.

Das Studium des Propenylamidoxims und seiner Homologen wird im hiesigen Laboratorium weiter geführt. Aus dieser Untersuchung wird sich ergeben, ob die Beständigkeit der aliphatischen Amidoxime, wie dies wahrscheinlich ist, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunimmt.

592. C. Paal: Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigesters und des Acetonylacetessigesters.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

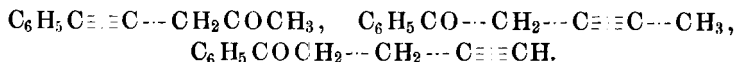
(Eingegangen am 27. November.)

Durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigester bildet sich der Acetophenonacetessigester. Aus diesem entsteht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das schon früher beschriebene ¹⁾ Acetophenonaceton, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, welches bei der Behandlung mit geeigneten Agentien ein Molekül Wasser abspaltet. Bei dieser Reaktion entstehen zwei isomere Körper $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$, über deren Darstellung und Eigenschaften ebenfalls schon berichtet wurde ²⁾ und von denen der eine als ungesättigtes Keton, der andere dagegen aller Wahrscheinlichkeit nach als ein aromatisches Derivat des Furfurans angesehen werden muss. Ich bezeichne ersteren, der sich nur

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2865.

²⁾ Diese Berichte XVII, 913.

in sehr geringer Menge bildet, als Dehydroacetophenonaceton. Die Constitution desselben liess sich bis jetzt nicht ermitteln, da das Doppelketon in verschiedener Weise Wasser abspalten kann. Es können der Verbindung folgende drei Constitutionsformeln mit ziemlich gleicher Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden:



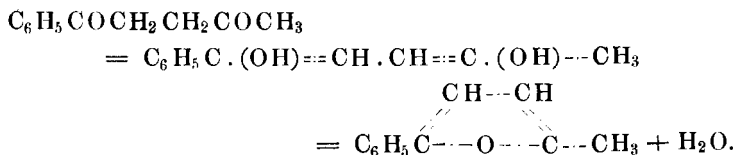
Acetophenonaceton und Dehydroacetophenonaceton liefern mit Phenylhydrazin dieselbe Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$, die ich schon in der vorhergehenden Mittheilung erwähnte (a. a. O.), deren Struktur aber bis jetzt nicht aufgeklärt werden konnte.

Ungleich grösseres Interesse beansprucht der aus dem Doppelketon entstehende zweite isomere Körper.

Derselbe reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin und ist daher weder ein Aldehyd noch ein Keton. Er wird weder von Essigsäureanhydrid noch von Acetylchlorid angegriffen und enthält also keine Hydroxylgruppe. Man muss daher annehmen, dass der Sauerstoff, wie in den Aethern und Alkylenoxyden, mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist. Die neue Substanz wird durch Mineralsäuren bei höherer Temperatur vollständig verharzt. Bei der Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung werden vier Atome Wasserstoff addirt.

Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung entsteht von aromatischen Säuren ausschliesslich Benzoësäure.

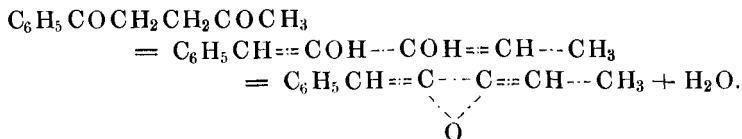
Alle diese Erscheinungen führen zu dem Schlusse, dass man es hier mit einem aromatischen Furfuranderivat zu thun hat. Die Bildung eines Furfuranabkömmlings aus dem Acetophenonaceton lässt sich durch die Annahme erklären, dasselbe gehe intermediär in einen ungesättigten, zweiwerthigen Alkohol über, welcher Wasser abspaltet:



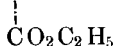
Nach A. Baeyer und V. Meyer kommt dem Furfuran wahr-

scheinlich die Constitution $\text{HC} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}$ zu. Der Körper $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ wäre demnach Phenylmethylfurfuran.

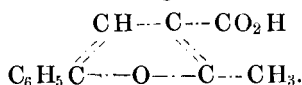
Die Wasserabspaltung könnte beim Diketon auch in folgender Weise verlaufen:



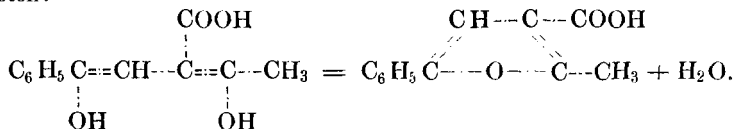
Der so entstandene Körper wäre ein substituiertes Aethylenoxyd. Durch das Verhalten der Verbindung gegen Säuren, Säurechloride und Anhydride sowie gegen Ammoniak ist diese Annahme ausgeschlossen, so dass ich kein Bedenken trage, die fragliche Verbindung als Phenylmethylfurfuran zu bezeichnen. Aehnlich wie das Acetophenonacetone verliert auch die Acetophenonacetonecarbonsäure resp. deren Ester, $\text{CH}_3\text{COCH}\cdots\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, die Elemente des Wassers. Trägt man



letzteren in heisses, alkoholisches Kali ein, so erhält man unter Abspaltung von Wasser und Alkohol eine schon früher beschriebene Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (a. a. O.). Durch ihr Verhalten kennzeichnet sie sich als eine ungesättigte Ketonsäure. Ich betrachte dieselbe analog dem Dehydroacetophenonacetone constituiert und bezeichne sie daher als Dehydroacetophenonacetonecarbonsäure. Die Verbindung ist nicht sehr stabil. Sie geht durch Kochen mit Mineralsäuren in eine isomere beständige Säure über, die ich weiter unten näher beschreiben werde und welche nichts anderes als die Carbonsäure des Phenylmethylfurfurans ist, da sie durch Kohlensäureabspaltung in dieses übergeht. Der neuen Säure kommt mithin folgende Formel zu:



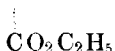
Ihre Entstehung aus der ungesättigten Ketonsäure lässt sich durch die Annahme erklären, dass bei der Behandlung mit Säuren Wasser addirt wird und gleichzeitig die Ketongruppe in die ungesättigte Alkoholgruppe übergeht, worauf die Elemente des Wassers wieder austreten:



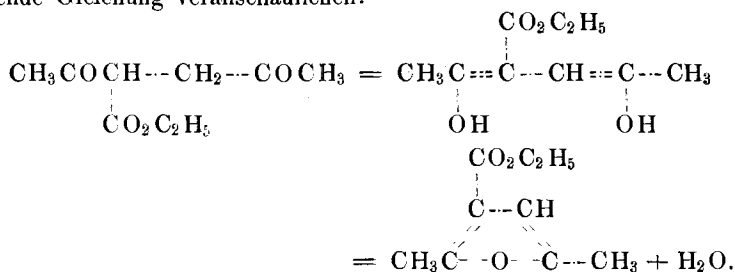
Analog der Entstehung der eben erwähnten Furfurancarbonsäure lagert sich wahrscheinlich auch das Dehydroacetophenonacetone bei der Behandlung mit Säuren in Phenylmethylfurfuran um, wofür auch der Umstand spricht, dass ersteres nur bei der Einwirkung von Essigsäure-

anhydrid auf das Doppelketon sich bildet, nicht aber bei Anwendung von Salzsäure. Der Versuch einer direkten Umwandlung musste aus Mangel an Material unterbleiben.

Die bemerkenswertheste Reaktion, welche das Acetophenonaceton resp. dessen Carbonsäureester zeigt, ist jedenfalls die Bildung von Furfuranderivaten. Ich habe deshalb nicht gezögert einen gleichen Versuch in der Fettreihe mit dem Einwirkungsprodukt von Monochloraceton auf Natriumacetessigester anzustellen. Behandelt man den schon von Weltner ¹⁾ dargestellten Acetonylacetessigester, $\text{CH}_3\text{COCH} \cdots \text{CH}_2\text{COCH}_3$, mit rauchender Salzsäure, so entsteht



ein Ester, welcher nichts anderes als der schon von Harrow ²⁾ beschriebene Pyrotritar Säureäthyläther ist. Durch Verseifung erhält man daraus eine Säure, welche alle charakteristischen Merkmale der schon auf anderem Wege gewonnenen Pyrotritar Säure zeigt. Diese neue Bildungsweise führte unwillkürlich zur Vermuthung, dass die Pyrotritar Säure nicht, wie bisher angenommen wurde, eine Ketonsäure, sondern analog der Phenylmethylfurfurancarbonsäure constituirt, daher als eine Carbonsäure des Dimethylfurfurans aufzufassen ist. Diese Vermuthung wird bestätigt durch das Verhalten der Pyrotritar Säure. Dieselbe ist vollkommen indifferent gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Die Bildung des Pyrotritar Säureesters lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Es erscheint mir übrigens sehr wahrscheinlich, dass alle Körper welche die Gruppe $\cdots\text{CO} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \cdots$ enthalten, bei geeigneter Behandlung in Furfuranderivate übergehen können.

Phenylmethylfurfuran.

Ueber Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers wurde schon in einer früheren Mittheilung (l. c.) berichtet. Im Laufe der Untersuchung habe ich folgende bequemere Darstellungsmethode ge-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 66.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 141.

funden. Anstatt Essigsäureanhydrid lässt man rauchende Salzsäure kurze Zeit unter schwacher Erwärmung auf das Acetophenonacetoneinwirken. Die in einem Kolben befindliche Mischung wird hierauf etwas verdünnt und das gebildete Phenylmethylfurfuran im Wasserdampfstrom abdestillirt. Man erhält so 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute, während bei Anwendung von Essigsäureanhydrid nur 40 bis 50 pCt. entstehen.

Das Phenylmethylfurfuran wird durch alkoholisches Ammoniak bei 180° im Einschmelzrohr nicht verändert. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung wird nur Benzoesäure gebildet.

Bromphenylmethylfurfurantetrabromid.

Behufs Darstellung dieses Körpers trägt man Phenylmethylfurfuran in überschüssiges, stark gekühltes Brom in kleinen Portionen ein. Die Temperatur wurde so niedrig gehalten, dass stets ein Theil des Broms gefroren blieb. Das Reaktionsprodukt wird durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff befreit, dabei scheiden sich aus bronceglänzenden Blättchen bestehende Krusten aus, welche mehrmals mit Aether ausgewaschen und hierauf zweimal mit kochendem Eisessig behandelt werden, letzterer wird durch Wasser verdrängt. Die in vacuo über Schwefelsäure getrocknete Substanz stellt Blättchen von prächtigem, broncefarbigem Metallglanz dar, die in der Kälte in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind und beim Erwärmen mit derselben Zersetzung erleiden. Durch eine wässrige Lösung von schwefliger Säure wird der Körper unter Bildung amorpher Produkte zersetzt. Nur gegen Eisessig zeigt er sich beständig. Das Pentabromphenylmethylfurfuran schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 208—210°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9Br_5O$
Br	72.09	71.81 pCt.

Die Analyse giebt keinen Aufschluss darüber, wieviel Bromatome addirt werden und wieviel substituierend eingetreten sind. Da aber das Phenylmethylfurfuran, wie weiter unten gezeigt werden soll, vier Wasserstoffatome addirt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass vier Bromatome unter Lösung der doppelten Bindungen in den Furfuranring eingetreten sind, das fünfte aber an Stelle eines Wasserstoffatoms im Molekül vorhanden ist. Die Stellung des letzteren ist unbekannt.

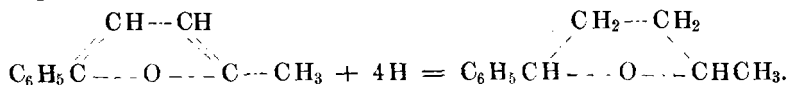
Tetrahydrophenylmethylfurfuran (Phenylmethyltetramethylenoxyd).

In eine alkoholische Lösung des Phenylmethylfurfurans, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, trägt man

in kleinen Antheilen das zwei- bis dreifache der theoretischen Menge Natrium ein. Die Anfangs gelblich gefärbte Flüssigkeit wird gegen Ende der Reaktion fast vollkommen farblos. Der Inhalt des Kolbens wird mit Wasser verdünnt, schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches durch fraktionirte Destillation, zuletzt über Natrium gereinigt wird. Man erhält so das Tetrahydrophenylmethylfurfuran als ein farbloses, leicht bewegliches Oel, welches unzersetzt bei ungefähr 230° siedet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und wässrigem Alkali und in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther.

	Gefunden	Berechnet
C	81.14	81.48 pCt.
H	9.08	8.64 »

Die neue Substanz verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, enthält also keinen Ketonsauerstoff. Dass keine Hydroxylgruppe darin enthalten ist, geht daraus hervor, dass der Körper mit Natrium ohne Zersetzung gekocht werden kann. Die Reduktion ist demnach in folgender Weise verlaufen:



Einwirkung von Hydroxylamin auf Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure.

Obwohl diese Säure nur einen Ketonsauerstoff enthält, treten doch sonderbarer Weise zwei Moleküle Hydroxylamin in dieselbe unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser ein. Es ist anzunehmen, dass ein Molekül Hydroxylamin mit dem in der Säure enthaltenen Carbonyl reagirt und eine Isonitrosoverbindung liefert, während das zweite Molekül auf die Carboxylgruppe unter Bildung einer Hydroxamsäure wirkt.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in eine heisse, wässrige Lösung von soviel krystallisirter Soda eingetragen, als zur Bildung des Natriumsalzes und zur Zersetzung des im Ueberschuss angewandten Hydroxylaminsalzes nöthig ist und hierauf letzteres in wässriger Lösung zugefügt. Nach 4 bis 5 tägigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur wird der neue Körper durch genaue Neutralisation mit Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz stellt schöne, weisse, glänzende Blätter dar, welche schwer in Wasser, leicht in Mineralsäuren, wässrigem Alkali, Aether, Alkohol und Benzol

löslich sind. Sie färbt sich bei 150^o dunkel und schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 172^o.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃
C	62.01	62.07 pCt.
H	5.49	5.17 »
N	12.05	12.07 »

Phenylhydrazindehydroacetophenonacetoncarbonsäure.

Die Verbindung scheidet sich auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu einer heissen, wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Nadelchen aus. Der Körper löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, erleidet aber dabei Zersetzung. Auch beim Lösen in Alkali und darauf folgender Abscheidung durch Essigsäure tritt theilweise Verharzung ein.

	Gefunden	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂
N	9.74	9.59 pCt.

Phenylmethylfurfurancarbonensäure.

Die Säure entsteht bei kurzem Kochen von Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure mit Salzsäure, wobei auch etwas Phenylmethylfurfurancarbonensäure gebildet wird. Aus verdünntem Alkohol und hierauf aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, stellt die Säure schöne, weisse, glänzende Nadeln dar, welche bei 180—181^o schmelzen. Sie ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in kochendem Petroläther löslich. Schon bei 100^o fängt die Substanz an in Form langer, weisser Nadeln zu sublimiren, welche dem Phtalsäureanhydrid täuschend ähnlich sehen und den unveränderten Schmelzpunkt 180—181^o zeigen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ O ₃
C	70.94	71.28 pCt.
H	5.24	4.95 »

Phenylhydrazin verbindet sich nicht mit der Phenylmethylfurfurancarbonensäure. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bildet sich glatt Benzoësäure, aber keine Spur von Phtalsäure. Natriumamalgam verändert die Säure nicht. Durch Erhitzen der Carbonsäure mit Wasser im Einschmelzrohr auf 240—250^o entsteht unter Kohlensäureabspaltung Phenylmethylfurfuran. Dasselbe bildet sich auch auf analoge Weise durch längeres Kochen der Säure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und mässig verdünnter Schwefelsäure und durch Destillation über Zinkstaub. In letzterem Falle verläuft die Reaktion besonders glatt, da das Phenylmethylfurfuran durch

schwach glühenden Zinkstaub nur wenig verändert wird. Bei diesem Prozesse ist es jedenfalls das im Zinkstaub enthaltene Zinkoxyd, welches die Kohlensäureabspaltung bewirkt.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung wasserfrei in grossen Blättern.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9O_3K$
K	16.50	16.25 pCt.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in langen Nadeln. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator entweicht das Ammoniak vollständig.

Das Calciumsalz, erhalten durch Fällung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium, stellt feine, weisse, verfilzte Nadelchen dar, welche schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Das Silbersalz ist ein weisses, lichtbeständiges, krystallinisches Pulver, das auch in kochendem Wasser schwer löslich ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

Kocht man die Säure mit Essigsäureanhydrid in beträchtlichem Ueberschuss, bis der grösste Theil des letzteren verdampft ist, so scheiden sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit nach kurzem Stehen an der Luft weisse, glänzende Blättchen ab, welche mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Aether umkrystallisirt werden. Man erhält so die Substanz in Form grosser, durchsichtiger, flacher Tafeln, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther lösen und unscharf bei $80-83^{\circ}$ schmelzen. Dieselben werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, kochende Sodalösung verändert den Körper auch nach längerem Erhitzen nur zum Theil. In freiem Alkali ist derselbe dagegen schon in der Kälte leicht löslich, wobei Phenylmethylfurfurancarbonsäure regenerirt wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$
C	69.20	68.85 pCt.
H	5.27	4.92 »

Ueber die Constitution dieses Körpers hoffe ich nach einer eingehenderen Untersuchung desselben berichten zu können.

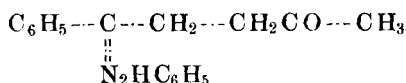
Phenylhydrazinacetophenonaceton.

Im Laufe der Untersuchung ist es mir gelungen, ausser der schon früher erwähnten (l. c.) Phenylhydrazinverbindung des Acetophenonacetons resp. des Dehydroacetophenonacetons noch eine zweite darzustellen, die 1 Molekül Wasser mehr enthält. Setzt man zu Acetophenonaceton, welches mit seinem 2—3fachen Volumen Aether ver-

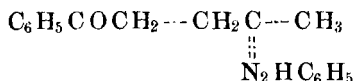
dünnt ist, tropfenweise die berechnete Menge Phenylhydrazin zu, so scheiden sich nach kurzem Stehen wohlausgebildete, weisse, prismatische Krystalle ab. Dieselben werden mit einem Gemisch von Aether und Petroläther gewaschen und sind dann, wie die Analyse ergab, fast vollkommen rein. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 105°. Der Körper ist äusserst unbeständig. Schon nach eintägigem Stehen ist er zum grossen Theil in ein braunes, klebriges Harz verwandelt.

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O
N	10.18	10.52 pCt.

Wie die Analyse zeigt, hat nur 1 Molekül Phenylhydrazin mit dem Diketon reagirt. Dem Körper kommt eine der beiden Constitutionsformeln zu:



oder



Lässt man auf eine ätherische Lösung des Doppelketons die auf 2 Moleküle berechnete Menge Phenylhydrazin einwirken, so erhält man nur ein schnell verharzendes braunes Oel.

Einwirkung von Salzsäure auf Acetophenonacetessigester.

Auf diesem Wege versuchte Weltner¹⁾ die Darstellung des Acetophenonacetons. Er erhielt eine ölige Substanz, welche nach einer von ihm ausgeführten Analyse Zahlen gab, die der Zusammensetzung des Doppelketons entsprechen. Das eigenthümliche Verhalten des Körpers gegen Natriumamalgam, durch dessen Einwirkung er eine bei 179° schmelzende Säure C₁₂H₁₀O₃ oder C₁₂H₁₂O₃ erhielt, liess ihn jedoch und zwar mit vollem Rechte daran zweifeln, dass die Substanz wirklich das gesuchte Diketon sei.

Ich habe nun Weltner's Versuch wiederholt. Acetophenonacetessigester wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht und hierauf mit Wasserdampf destillirt.

Eine im Verhältniss zum angewandten Ester geringe Menge flüchtiger Produkte ging in die Vorlage über, wobei sich der höchst charakteristische Geruch des Phenylmethylfurfurans bemerkbar machte. Das Destillationsprodukt stellte ein schweres, gelbliches Oel dar, das

¹⁾ Diese Berichte XVII, 66.

mit alkoholischem Kali verseift wurde. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei Trübung eintrat, die ich durch Ausschütteln mit Aether beseitigte. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert. Es schied sich eine Säure in weissen, krystallinischen Flocken ab, die durch Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol und Petroläther in schönen, weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 180—181° erhalten wurden, in langen Nadeln sublimirten und beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure Phenylmethylfurfuran lieferten. Die Säure ist demnach Phenylmethylfurfurancarbonsäure, die durch Verseifung aus ihrem Ester entstanden war.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetophenonacetessigester bildet sich also Phenylmethylfurfurancarbonsäureäthylester neben etwas Phenylmethylfurfuran. Ein solches Gemenge kann bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ganz wohl bei der Analyse Zahlen geben, die der Zusammensetzung des Acetophenonacetons entsprechen.

Weltner's Säure vom Schmelzpunkt 179° ist zweifellos mit der von mir dargestellten Phenylmethylfurfurancarbonsäure identisch. Ihre Entstehung bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des vermeintlichen Diketons erklärt sich daraus, dass ersteres nicht als solches, sondern als alkoholisches Natron verseifend auf den Ester eingewirkt hat.

Neue Bildungsweise der Pyrotritarensäure.

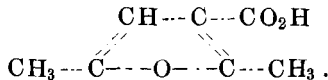
Versetzt man den von Weltner schon beschriebenen (I. c.) Acetylacetessigester mit etwas mehr als dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, so wird derselbe in kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung zersetzt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird im Wasserdampfstrom destillirt. Es sammelt sich in der Vorlage ein schweres, gelbes Oel an, welches zum grössten Theil aus Pyrotritar-säureester besteht. Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 pCt. der theoretischen. Durch mehrmalige, fraktionirte Destillation gelingt es leicht den reinen Ester vom Siedepunkt 205—210° abzuscheiden. Zur Darstellung der freien Säure braucht der Ester indessen nicht erst fraktionirt zu werden. Die Verseifung vollzieht sich am schnellsten durch alkoholisches Kali, wobei jedoch längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Versetzt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Salzsäure, so fällt die Pyrotritar-säure in krystallinischen Flocken aus, die erheblich mit harzigen Produkten verunreinigt sind. Die rohe Säure wird mit kalter Sodalösung behandelt, filtrirt und aus dem Filtrat abermals mit Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erhält man dann die Pyrotritar-säure vollkommen rein und farblos. Dieselbe erwies sich in jeder Hinsicht identisch

mit der auf anderem Wege dargestellten Säure. Den Schmelzpunkt fand ich bei 136—137°.

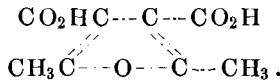
	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₈ O ₃
C	60.27	60.00 pCt.
H	5.86	5.71 »

Die von mir erhaltene Säure zeigt die von Harrow¹⁾ aufgefundene Farbenreaktion, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimiert in Nadeln. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure wird sie, wie schon Böttinger²⁾ fand, nicht verändert, ebenso wenig beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Phenylhydrazin und Hydroxylamin wirken in keiner Weise weder auf die freie Säure, noch auf ihren Ester ein.

Daraus und aus dem Verhalten der Säure gegen Reduktionsmittel [Zink und Salzsäure, Böttinger; Natriumamalgam, Wislicenus und Stadnicki³⁾] lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass sie keine (ungesättigte) Ketonsäure ist. Dass in der Pyrotritorsäure neben dem Carboxyl keine Hydroxylgruppe vorhanden ist, haben schon Wislicenus und Stadnicki (l. c.) nachgewiesen, so dass nur die Annahme bleibt, ein Sauerstoffatom müsse mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden sein. Aus diesen Gründen und mit Rücksicht auf ihre Entstehung aus dem Acetylacetessigester und dem Diacetbernsteinsäureester bei der Behandlung mit Säuren halte ich die Pyrotritorsäure für eine Dimethylfurfurancarbonsäure von folgender Constitution:



Dementsprechend ist die Carbypyrotritorsäure als Dimethylfurfurandicarbonsäure aufzufassen:



Eine merkwürdige Veränderung erleidet die Pyrotritorsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160°. Es bildet sich dabei in ziemlich glatter Weise ein in Wasser leicht lösliches Keton. Dasselbe lässt sich durch kohlen-saures Kali aus der wässrigen Lösung abscheiden. Es siedet bei ungefähr 187° und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel C₈H₁₀O₂ stimmen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 141.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 239.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 306.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_2$
C	63.25	63.15 pCt.
H	9.17	8.77 »

Der Körper verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin zu einem schön krystallisirten Derivat. Es scheint, dass hier das bisher vergeblich gesuchte Acetylaceton vorliegt. Die weitere Untersuchung behalte ich mir vor.

593. W. Roser: Ueber das Dichinolylin aus Benzidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Seit ich in diesen Berichten (XVII, 1817) eine Mittheilung über das aus Benzidin entstehende Dichinolylin machte, hat sich die Literatur über die Basen (C_9H_6N)₂ sehr vermehrt. Während O. Fischer und van Loo¹⁾, J. Zimmermann und A. Müller²⁾ neue Bildungsweisen des β -Dichinolylins kennen lehrten, haben O. W. Fischer³⁾, Ad. Claus und P. Stegelitz⁴⁾ und E. Ostermayer und W. Henrichsen⁵⁾ aus Benzidin resp. Azobenzol die auch von mir dargestellte Base erhalten.

Die genannten Herren stimmen jedoch mit mir nicht überein in der Frage, ob die aus Benzidin erhaltene Base verschieden oder identisch ist mit der von Weidel durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltenen.

Einen Beweis für die Nichtidentität glaubte ich darin sehen zu dürfen, dass Weidel aus seiner Base nur eine Verbindung $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ erhielt, während das aus Benzidin erhaltene Dichinolylin (B_4B_4) leicht eine Verbindung mit zwei Molekülen Jodmethyl eingeht. — O. W. Fischer, Claus und Stegelitz, Ostermayer und Henrichsen beobachteten nun, dass das Dichinolylin (B_4B_4) auch eine Verbindung mit einem Jodmethyl $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ liefert, und schliessen daraus, da auch sonst die Basen sehr ähnlich, auf eine Identität der beiden Verbindungen.

1) Diese Berichte XVII, 1899.

2) Diese Berichte XVII, 1965.

3) Diese Berichte V, 417.

4) Diese Berichte XVII, 2380.

5) Diese Berichte XVII, 2444.