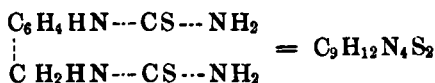


Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C ₉	108	45.00	44.78	—	—
H ₁₂	12	5.00	5.16	—	—
N ₄	56	23.33	—	23.45	—
S ₂	64	26.67	—	—	26.83
	240	100.00			

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass sich das Amido-benzylamin, wie man erwarten konnte, auch mit Schwefelkohlenstoff umsetzt. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich eine feste Masse, welche von den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird; auch in Anilin und Nitrobenzol erwies sie sich unlöslich. Der Schmelzpunkt der mit Alkohol ausgekochten Substanz liegt bei 139°. Diese Verbindung bedarf noch einer näheren Untersuchung.

273. A. Hantzsch: Synthese von Furfurderivaten der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Sind mit zunehmender Wichtigkeit der Chemie der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate auch bereits eine Reihe Synthesen dieser drei einfachsten benzolähnlichen Stammkörper respective ihrer Abkömmlinge bekannt geworden, so gilt dies doch nicht in gleichem Maasse für die dem Naphtalin und complicirteren Kohlenwasserstoffen entsprechenden Körper dieser Gruppe. In hohem Grade allerdings noch für das Pyrrhol der Naphtalinreihe; es genügt hier, darauf hinzuweisen, dass schon bei der Untersuchung der Indolverbindungen durch v. Baeyer im Indol selbst das betreffende Pyrrhol erkannt worden ist, und dass auf diese erste Synthese von fundamentaler Bedeutung alsdann noch andere, besonders von E. Fischer, gefolgt sind, welche dieselbe Ansicht bestätigen. Wissen wir dagegen über das Thiophen der Naphtalinreihe zur Zeit noch nichts, so liegen die Verhältnisse bezüglich des entsprechenden Furfurans etwas anders. Bereits vor

4 Jahren haben Fittig und Ebert¹⁾ aus dem Cumarin, respective der Cumarilsäure Perkin's eine sauerstoffartige indifferente Verbindung C_8H_6O gewonnen, welche als Cumaron bezeichnet wird und die

Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH::CH \\ \diagdown O \end{array}$ erhalten hat; während die Cumarilsäure als

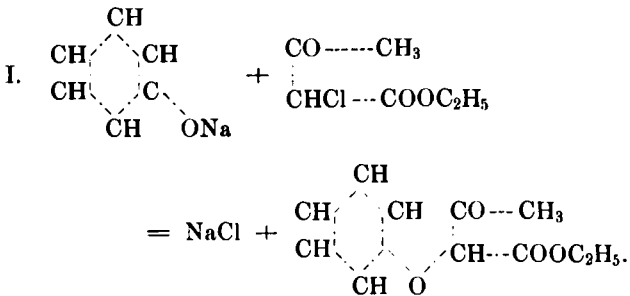
Cumaron- α -carbonsäure $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH::C---COOH \\ \diagdown O \end{array}$ erscheint.

Und obgleich es an citirter Stelle nicht ausdrücklich hervorgehoben wird, so soll diese Formel des Cumarons doch wohl nur so gedeutet werden, dass in diesem Körper das Furfuran der Naphtalinreihe vorliegt. Somit verdanken wir jenen Forschern die erste Synthese desselben. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung des Cumarons steht ferner die von Rössing²⁾ aufgefundene Bildung desselben aus Aldehydphenoxylessigsäure.

Nach mehrfachen Bemühungen, eine Synthese von allgemeinerer Anwendbarkeit für höher molekulare Körper dieser Gruppen zu finden, ist eine solche bisher wenigstens für die Furfuranreihe gelungen, und zwar durch Einwirkung von Chloracetessigäther auf Phenole resp. deren Natriumverbindungen.

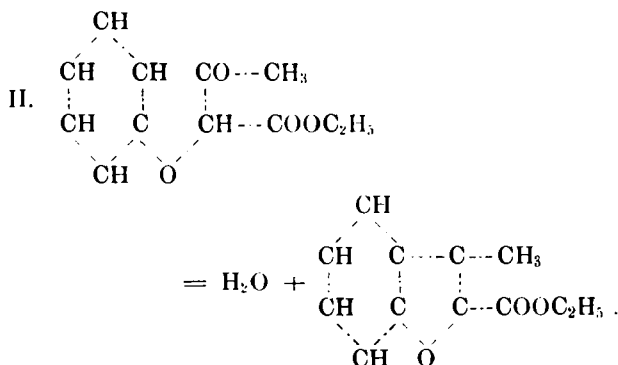
Die Bildung derartiger Furfurankörper vollzieht sich in zwei Phasen: zuerst entsteht aus Chloracetessigäther und dem betreffenden Natriumphenolat unter Abscheidung von Chlornatrium der entsprechende »Phenoxyacetessigäther«; sodann condensirt sich dieser, bisweilen von selbst, meist aber erst durch concentrirte Schwefelsäure, zu dem betreffenden Furfuranderivate.

Geht man z. B. vom gewöhnlichen Phenol aus, so verläuft hienach die Reaction folgendermassen:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 169.

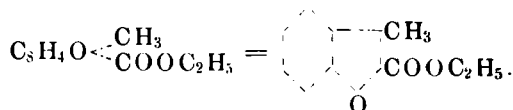
²⁾ Diese Berichte XVII, 3000.



Man erhält so — unter Anwendung der üblichen Bezeichnungsweise — einen α -Carbonsäureäther des β -Methylfurfurans der Naphtalinreihe, oder einen β -Methylcumarilsäureäther, der in die Säure und durch diese in das Methylcumaron überführbar ist. Höher molekulare Phenole, beispielsweise die beiden Naphtole, oder Polyphenole, wie z. B. Resorcin condensiren sich mit Chloracetessigäther ganz analog zu complicirteren Furfuranderivaten.

In Folgendem werden zuerst nur die bereits oben skizzirten Abkömmlinge des gewöhnlichen Phenols behandelt werden.

β -Methylcumarilsäureäther,

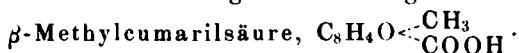


Die Einwirkung von Natriumphenolaten auf Chloracetessigäther in dem gewünschten Sinne verläuft einigermassen glatt nur unter möglichstem Ausschluss nicht nur von Wasser, sondern auch von Alkohol, indem sonst das in Folge partieller Dissociation des Phenolats gebildete Natron mehr oder minder verseifend resp. spaltend auf Chloracetessigäther wirkt. Man löst am besten Phenol in der berechneten Menge Natriumäthylat, trocknet im Wasserstoffströme bei 100—110° und fügt die entsprechende Menge Chloracetessigäther (aus Sulfurylchlorid und Acetessigäther erhalten) hinzu. Je nachdem das Phenolnatrium feinpulverig oder zusammengebacken ist, tritt die Reaction sofort oder erst bei vorsichtigem Erwärmen ein. Die Masse erhitzt sich dabei so stark, dass gekühlt werden muss; das Phenolnatrium geht vollständig in Lösung, ohne dass selbst nach Eintritt der Neutralität das gebildete Kochsalz ausgeschieden würde; eventuell muss die entstandene dicke, rothe Flüssigkeit durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade noch neutral gemacht werden. Hierauf wird sie in

Wasser gegossen und damit in ätherischer Verdünnung mehrmals gewaschen. Das von Aether befreite und getrocknete dunkle Oel besteht jedenfalls im wesentlichen aus Phenoxyacetessigäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{O C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$, wie unten bewiesen werden wird; es löst sich schon in kaltem Alkali, wird dabei aber allmählich verändert und ist weder krystallisirbar noch unzersetzt destillirbar, weshalb von weiterer Reinigung abgesehen wurde. In das ungefähr gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung eingetragen, wird es nach mehrstündigem Stehen in ein beim Eintragen in Wasser langsam erstarrendes Oel verwandelt, welches aus ätherischer Lösung nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat allmählich krystallisirt. Nach dem Abpressen und Kochen mit Thierkohle in Benzollösung erhält man grosse rhombische Tafeln von der dem Methylcumaroncarbonsäure-äther entsprechenden Zusammensetzung:

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$		Gefunden
C	70.6	70.4 pCt.
H	5.9	6.1 »

Der Aether schmilzt bei 51° , siedet unzersetzt bei 290° uncorr. und zeigt gegenüber Lösungsmitteln das gewöhnliche Verhalten. Gegenüber wässrigem Alkali intact, wird er durch Zusatz von Alkohol bei gelindem Erwärmen rasch gelöst und dabei ebenso schnell verseift. Säuren fallen alsdann als flockigen Niederschlag



Dieselbe wird am besten aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie sich bei rascher Abkühlung in federartigen Nadeln, bei langsamem Verdunsten in kurzen, glänzenden Prismen ausscheidet:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	68.2	68.1	67.8 pCt.
H	4.6	—	4.9 »

Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen grösstentheils unzersetzt, bei raschem Erhitzen und bei ihrem Schmelzpunkte, $188\text{--}189^\circ$, zerfällt sie indess fast vollständig in Kohlendioxyd und Methylcumaron.

Die Salze der Methylcumarilsäure sind meist gut charakterisirt. Analysirt wurden folgende:

Kaliumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{KO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, aus dem durch Kali verseiften Aether beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln mit 1 Molekül Wasser ausfallend, bereits bei 110° wasserfrei werdend.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{KO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
H_2O	7.8	8.2 pCt.
K	16.8	17.0 »

Ammoniumsalz, $C_{10}H_7(NH_4)O_3 + H_2O$, leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser löslich, krystallisirt in rosettenartig gruppirten Nadeln und verliert bei 110° neben dem Wasser auch das Ammoniak vollständig. (Ber. für $H_2O + H_3N$ 16.6, gefunden 17.0 pCt.) Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

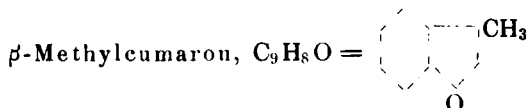
Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N + H_2O$		Gefunden
C	56.9	56.6 pCt.
H	6.2	6.5 »

Baryumsalz, $(C_{10}H_7O_3)_2Ba + 3H_2O$, durch Zusatz von Chlorbaryum zu neutralen Lösungen der Säure niederfallend, aus heissem Wasser in glänzenden Krystallen erhalten, verliert sein Wasser bei 130°

Ber. für $(C_{10}H_7O_3)_2Ba + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	10.0	9.6 pCt.
Ba	25.3	25.2 »

Silbersalz, $C_{10}H_7AgO_3$, krystallinisch und aus viel kochendem Wasser in kurzen mikroskopischen Prismen erhältlich; wasserfrei.

Ber. für $C_{10}H_7O_3Ag$		Gefunden	
		I.	II.
C	42.4	—	42.1 pCt.
H	2.5	—	2.8 »
Ag	38.2	38.5	37.8 »



Dass der bereits oben erwähnte Zerfall der Carbonsäure beim raschen Erhitzen ein ziemlich vollständiger ist, zeigt sich beim Destilliren derselben. Hierbei sublimiren in die Vorlage nur Spuren fester Substanz, während der Hauptmenge nach sich darin ein farbloses Oel condensirt und dem entsprechend grosse Mengen von Kohlendioxyd entweichen. Das hiernach im Sinne der Gleichung



entstandene Destillat ist unlöslich in Alkalien, also kein Phenol. Mit Kali gewaschen und getrocknet siedet es bei 188 — 189° , so dass also der Siedepunkt des Cumarons gleich dem Schmelz- resp. Zersetzungsproducte der Säure ist. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, sein Geruch erinnert entfernt an den des Naphtalins, ist indess angenehmer.

Ber. für C_9H_8O		Gefunden
C	81.8	81.6 pCt.
H	6.1	6.3 »

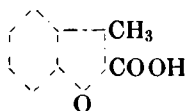
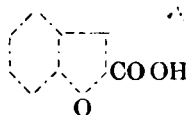
Dass das Methylcumaron als ausschliessliches Reactionsproduct durch Erhitzen der Säure mit Kalk entsteht, bedarf nach Vorstehendem kaum der Erwähnung.

Wie ebenfalls zu erwarten, beweisen die hier beschriebenen Körper auch durch ihre Indifferenz gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, dass sie keinen Ketonsauerstoff enthalten.

Oxydationsversuche zum Zwecke der Umwandlung des Methyls in Carboxyl und schliesslicher Gewinnung des Cumarons von Fittig waren bisher ebenso erfolglos, wie sie bei allen alkylierten Furfuran-derivaten vergeblich gewesen zu sein scheinen. So z. B. wird die Methylcumaroncarbonsäure durch Kaliumpermanganat zwar äusserst leicht angegriffen, dabei aber total verbrannt, so dass man dem entsprechend unter Anwendung der für die Oxydation des Methyls berechneten Menge von Chamäleon den grösseren Theil der Säure unangegriffen zurückgewinnt. Nicht andere Resultate erhält man unter Ausschluss des Wassers, also z. B. durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Ist hiernach also der Zusammenhang dieser Körper mit dem Cumaron nicht auf diesem Wege nachzuweisen, so muss gerade auch deswegen auf die Constitution der synthetischen Cumaron-derivate in einigen Punkten eingegangen werden.

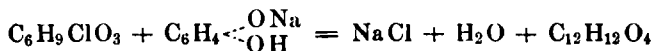
Die Eigenschaften des Methylcumarons entsprechen allerdings genau denen des Cumarons selbst, dagegen unterscheidet sich die Methylcumaroncarbonsäure darin wesentlich von der Cumarilsäure, dass erstere schon bei relativ niedriger Temperatur fast glatt in Kohlendioxyd und Methylcumaron zerfällt, während letztere bei 310° bis 315° unzersetzt siedet und sich erst beim Glühen mit Kalk in gleicher Weise spaltet; ein Unterschied, der bei analoger Constitution beider Säuren als α -Carboxylderivate allein durch die Anwesenheit, resp. das Fehlen des Methyls bedingt sein müsste.

Methylcumaron- α -carbonsäure

Cumarilsäure nach Fittig.

Es war daher zuerst zu entscheiden, ob die nach der hier besprochenen Synthese gebildeten Furfurankörper wirklich im Sinne der ersteren Formel zusammengesetzt seien. Denn es war zwar nicht wahrscheinlich, aber doch immerhin möglich, dass in ihnen nicht α -, sondern β -Carbonsäuren vorlägen, eine Ansicht, welche im vorliegenden speciellen Falle für die Bildung von Cumaronderivaten die Präexistenz nicht von Phenoxyacetessigäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, sondern von Oxyphenylacetessigäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

wendung des Resorcins statt des Phenols, der Wirkung der Schwefelsäure gar nicht bedarf; hier treten unter Verschmelzung beider Phasen 1 Molekül Chloracetessigäther mit 1 Molekül Resorcinnatrium sogleich im Sinne der Gleichung:



zu einem hydroxylierten Furfuranderivate zusammen, dessen Analyse hier nur als Beleg für die Richtigkeit der Thatsache mitgeteilt werde, wogegen die Besprechung dieser und anderer ähnlicher Körper einer späteren Mittheilung vorbehalten bleibt.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden
C	65.5	65.2 pCt.
H	5.5	6.0 „

Es genügt für diesen Zweck, nachgewiesen zu haben, dass bei der Einwirkung von Natriumphenolaten auf Chloracetessigäther an Stelle des Natriums direct der Rest des Acetessigäthers tritt, und dass die so entstandenen phenoxylierten Acetessigäther sich als solche zu β -methylirten Furfuran- α -carbonsäureäthern condensiren.

Wie diese Reaction nach den im Gange befindlichen Untersuchungen einer ziemlichen Verallgemeinerung fähig ist, so lag es insbesondere auch nahe, die Phenole durch Thiophenole und durch Amine resp. Derivate derselben zu ersetzen, um so möglicherweise zu den complicirteren Thiophen- resp. Pyrrolkörpern zu gelangen. Einige mit dem Phenylmercaptan angestellte vorläufige Versuche scheiterten indess an der ausserordentlich grossen Neigung desselben, sich zu Phenyldisulfid zu oxydiren, indem letzteres stets als ausschliessliches Product der Einwirkung von Chloracetessigäther auf Natriumphenylmercaptid auftrat. Uebrigens werden diese Versuche mit Thiophenolen nicht weiter fortgesetzt werden, da nach Privatmittheilung diese letzteren Körper in ähnlicher Richtung von anderer Seite studirt werden. So bleibt nur die Untersuchung des Verhaltens dieser synthetischen Furfurankörper gegen Ammoniak und Amine, sowie gegen die Sulfide des Phosphors vorbehalten.

Die vorliegende Untersuchung ist hinsichtlich ihres experimentellen Theiles fast vollständig von Hrn. Dr. R. Michael ausgeführt worden. Ich statue demselben auch hierdurch meinen lebhaftesten Dank ab.

Zürich, 11. Mai 1886.