

wobei nach Rössing wahrscheinlich zuerst Cumarilsäure entsteht, die sich unter den eingehaltenen Bedingungen (also schon durch siedendes Essigsäureanhydrid) im Entstehungszustande in Cumaron und Kohlendioxyd spaltet.

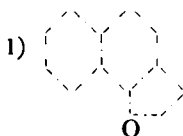
Zürich, den 11. Mai 1886.

275. A. Hantzsch und G. Pfeiffer: Ueber Furfurankörper der Phenanthrenreihe.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Dieselbe Reaction, durch welche aus Chloracetessigäther und Phenolnatrium Furfurankörper der Naphtalinreihe, d. i. Cumaronderivate, gebildet werden, lässt sich auch mit den beiden Naphtolen ausführen. Es entstehen zuerst Naphtoxyacetessigäther, die sich dann unter Kohlenstoffbindung zu Körpern mit einem Furfuranring condensiren lassen.

Muss diese Ringschliessung nothwendigerweise an einem solchen Kohlenstoffatome erfolgen, welches zum Hydroxyl des ursprünglichen Phenols in Orthostellung sich befindet, so kann aus α -Naphtol nur ein Körper entstehen, dessen Stammsubstanz sich zum Phenanthren verhalten wird, wie das einfachste Furfuran zu Benzol, somit als Furfuran der Phenanthrenreihe bezeichnet werden könnte.



Während also der aus α -Naphtol ableitbare Körper eindeutig sein muss, könnten aus β -Naphtol 2 Isomere entstehen, je nachdem sich der Furfuranring am α -Kohlenstoffatom oder aber am zweiten β -Atom des ursprünglichen Naphtoles schliessen würde.

Die beiden isomeren einfachsten Furfurankörper entsprechen hienach folgenden beiden Formeln:

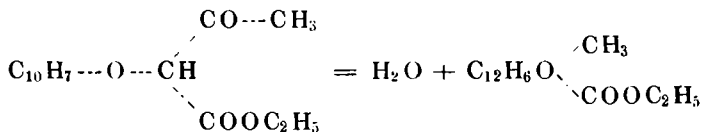


Erstere würde ebenfalls einem der Phenanthrenreihe zugehörigen Furfuran, die zweite aber einem der Anthracenreihe entsprechen.

Indess ist auch aus β -Naphtol bisher stets nur ein einziges Condensationsproduct erhalten worden, von welchem sich vorläufig noch nicht bestimmt entscheiden lässt, welche der beiden Stammsubstanzen ihm zu Grunde liegt. Wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem Producte aus α -Naphtol scheint es aber von dem der Formel 2) entsprechenden Furfuran abgeleitet werden zu müssen.

Um diese Körper und auch die später zu behandelnden Condensationsproducte aus mehrwerthigen Phenolen bequem mit Namen unterscheiden zu können, werde der Vorschlag gemacht, diese complicirteren Furfurankörper nach dem mit dem Furfuranringe verbundenen aromatischen Ringe zu bezeichnen, eine Nomenclatur, welche zugleich den Vortheil bietet, die Beziehungen derselben zu den nach dieser Synthese als Ausgangskörper dienenden Phenolen erkennen zu lassen. Hiernach wäre das Cumaron als Benzofurfuran zu bezeichnen, obgleich man wohl in diesem Falle an dem Specialnamen festhalten wird. Dagegen erscheint das dem α -Naphtol entsprechende Furfuran der Formel 1) als α -Naphtofurfuran, und die beiden aus β -Naphtol ableitbaren isomeren » β -Naphtofurfurane« können als β -Naphto- α -furfuran und als β -Naphto- β -furfuran unterschieden werden.

Die Condensation zwischen Chloracetessigäther und den Natriumverbindungen beider Naphtole verläuft in denselben Phasen, indess etwas glatter, als wie mit Phenol, so dass bezüglich der Details der Reaction auf die erste Abhandlung verwiesen werden kann. Die rohen Naphtoxylacetessigäther erstarren bisweilen schon nach dem Eintragen in concentrirte Schwefelsäure zu einem Krystallbrei der Furfurancarbonsäureäther. Auf jeden Fall wird die dunkle zähe Masse unter Umrühren in Wasser eingetragen; sie erstarrt nach einiger Zeit zu einem braunen Brei, welcher sammt der Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wird. Der Rückstand wird nach Abdestilliren des Aethers aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die entsprechend der Gleichung:

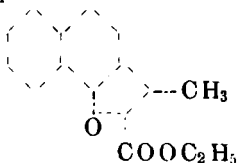


gebildeten Methyl-Naphtofurfurancarbonsäureäther, von welchen man in beiden Fällen reichlich 35 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute erhält, sind einander sehr ähnlich. Beide krystallisiren in glänzenden, flachen Nadeln, oft von ziemlicher Grösse; sie besitzen eine gelbliche Farbe und grüne Fluorescenz. Beide Ester werden mit grösster Leichtigkeit verseift, und die beiden Säuren zerfallen ebenfalls

partiell schon beim Erhitzen für sich, glatt bei der Destillation mit Kalk, in die methylirten Naphtofurfurane.

Es folgt zuerst die Beschreibung der Derivate des α -Naphtofurfurans.

Methyl- α -naphtofurfurancarbonsäureäther,



Schmp. 108°, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gefunden
C	75.6	75.3 pCt.
H	5.5	5.8 »

Verseift sich beim Kochen mit alkoholischem Kali schon nach einigen Secunden vollständig, wobei das sich abscheidende Kaliumsalz der Säure die Flüssigkeit zum Erstarren bringt. Aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Salzsäure gefällt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt erhält man die

Methyl- α -naphtofurfurancarbonsäure, $C_{12}H_6O_3$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 & (\beta) \\ \text{COOH} & (\alpha) \end{matrix}$,

als aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes weisses Pulver, welches weder für sich noch in Lösungen fluorescirt. Von Wasser wird sie kaum, von den anderen indifferenten Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen; aus heissem Eisessig oder Essigäther scheidet sie sich in strahlig angeordneten, flachen Nadelchen ab, aus alkalischer Lösung fällt sie durch Säuren gelatinös nieder. Sie schmilzt bei 243—245° unter Schwärzung und Abspaltung von Kohlendioxyd, vorsichtig erhitzt, sublimirt sie theilweise unzersetzt.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.3	74.8	74.5 pCt.
H	4.4	4.5	4.5 »

Die Salze der Säure sind mit Ausnahme der Alkalisalze ebenfalls sämmtlich schwer löslich. Die der Alkalien und alkalischen Erden krystallisiren in Nadeln, die der übrigen Basen sind amorph.

Methyl- α -naphtofurfuran, $C_{12}H_7(CH_3)O$.

Bildet sich aus der Säure durch trockene Destillation, wird aber am bequemsten direct aus dem Aether erhalten, indem man ihn mit

überschüssigem alkoholischem Kali zur Trockne eindampft und dann die Masse in Retorten mit russender Flamme destillirt. Das übergehende gelbliche, grün fluorescirende Oel siedet bei 297—299° (uncorr.) und bleibt meist lange flüssig; in einer Kältemischung erstarrte es bei -12° und schmolz dann constant bei $34-35^{\circ}$.

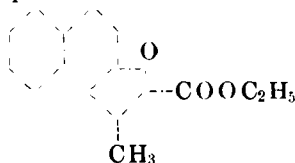
Ber. für $C_{13}H_{10}O$		Gefunden	
		I.	II.
C	85.7	85.6	85.9 pCt.
H	5.5	5.6	5.5 »

Dieses Furfuran ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und scheidet sich daraus als Oel ab, das erst durch Berührung mit einem Krystall der festen Substanz erstarrt, riecht aromatisch, sublimirt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und verharzt allmählich an der Luft. Wässrige Silbernitratlösung reducirt es beim Kochen.

Allen diesen Furfurankörpern kommt eine sehr schöne und empfindliche Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure zu. Die in der Kälte grünlichgelbe Lösung wird beim Erwärmen erst grün, dann — eventuell unter Entwicklung von Kohlendioxyd — intensiv purpurviolett. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, welche, alkalisch gemacht, gelbbraun, und durch Säuren wieder grün wird.

Die aus α -Naphтол entstehenden β -Naphtofurancörper sind denen der α -Reihe so überaus ähnlich, dass man zu der Vermuthung gedrängt wird, dass in ihnen Derivate des β -Naphto- α -furfurans, also ebenfalls eines dem Phenanthren und nicht dem Anthracen ähnlichen Stammkörpers vorliegen. Hiernach erscheint das ursprüngliche Condensationsproduct als

Methyl- β -naphto- α -furfurancarbonsäureäther,



Die Analyse dieses bei 100° schmelzenden, im übrigen seinem Isomeren gleichenden Esters ergab:

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$		Gefunden	
C	75.6	75.7 pCt.	
H	5.5	5.6 »	

Die in analoger Weise erhaltene

Methyl- β -naphto- α -furfurancarbonsäure, $C_{12}H_6O$ $\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow COOH \end{matrix}$, unterscheidet sich ebenfalls fast nur durch ihren bei $253-254^{\circ}$ liegenden

Schmelzpunkt von der Säure aus α -Naphthol. (Gef. C = 74.2 pCt., H = 4.6 pCt) Auch die Salze beider sind sich zum Verwechseln ähnlich. Nur das Natriumsalz zeichnet sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus; es scheidet sich aus der Lösung der Säure in heisser, verdünnter Natronlauge in bläulich fluorescirenden, glänzenden Nadeln ab, welche lufttrocken der Formel $C_{14}H_9O_2Na + 4H_2O$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	22.5	21.8	22.0 pCt.
Na	7.2	—	7.3 »

Das Methyl- β -naphtho- α -furfuran, $C_{12}H_7(CH_3)O$, geht bei trockener Destillation des mit Kalk gemischten, vorher verseiften Aethers anfangs ebenfalls als Oel über, erstarrt jedoch viel leichter und schmilzt dann erst bei 59°, bräunt sich ebenfalls an der Luft und verhält sich auch im übrigen gleich seinem Isomeren.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O$	Gefunden
C	85.7	85.6 pCt.
H	5.5	5.8 »

Die Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider Reihen erstreckt sich bis auf ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; auch die β -Derivate geben dieselbe empfindliche Farbenreaction, nur mit dem Unterschiede, dass die beim Erhitzen auftretende Färbung der des Indophenins gleicht, also rein blau ist.

Zürich, 11. Mai 1886.

276. L. Weiss: Synthese der Isocinchomeronsäure.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Vor Kurzem haben Hr. Prof. A. Hantzsch und ich über die letzte der bisher noch unbekanntenen Pyridindicarbonsäuren, über die als Dinicotinsäure bezeichnete $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure Mittheilung gemacht und bei dieser Gelegenheit bereits in Aussicht gestellt, die Constitution der Isocinchomeronsäure Weidel's, welche schon hiernach nur als $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure aufzufassen war, auch experimentell zu beweisen. Wurde zur Synthese der Dinicotinsäure symmetrische Lutidindicarbonsäure in $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -Pyridintetracarbonsäure verwandelt, und diese durch Abspaltung der beiden $\alpha\alpha'$ -Carboxyle in die $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure übergeführt, so schien die Synthese der $\alpha\beta'$ -Dicarbonsäure auf ganz ähnliche Weise ausführ-