

502. A. Hantzsch: Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Ammoniak auf complicirtere Furfuranderivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich einer Veröffentlichung über eine ziemlich allgemeine Bildungsweise von Furfuranderivaten¹⁾ wurde vermuthungsweise angedeutet, dass man aus diesen letzteren vielleicht durch Einwirkung von Phosphorsulfiden zu den entsprechenden Körpern der Thiophenreihe, von Ammoniak zu höher molekularen Pyrrolabkömmlingen würde gelangen können. Es wurde daher zunächst der einfachste nach dieser Methode darstellbare Körper, der Methylcumarilsäureäther, sodann aber auch einige Repräsentanten der Naphtofurfurane in dieser Richtung untersucht, wobei freilich bald die geringe Reactionsfähigkeit derselben im Allgemeinen, und die Unmöglichkeit im Besonderen bemerkt wurde, die Umwandlung in dem gewünschten Sinne verlaufen zu lassen. So greifen besagte Substanzen diese Furfurancarbonsäureäther schwierig und dann stets an der Carbäthoxylgruppe an, wogegen sie das Furfuransauerstoffatom intact lassen.

Wird Methylcumarilsäureäther, mit der ungeführ gleichen Gewichtsmenge von Phosphorpentasulfid innig gemischt, unter stetem Umrühren vorsichtig so lange erhitzt, bis in der von Zeit zu Zeit herausgenommenen Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr die farblosen, tafelförmigen Krystalle des Methylcumarilsäureäthers erkennbar sind, vielmehr alles in ein gleichmässiges Gewirr feiner gelber Nadeln verwandelt ist, hierauf die Gesamtmasse in gleicher Weise behandelt, ausgeäthert, wobei humusartige Substanzen zurückbleiben, und der ätherische Rückstand abgepresst und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man schliesslich glänzende, gelbe, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 90—91°. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{12}O_2S$:

	Berechnet	Gefunden	
C	65.5	65.5	— pCt.
H	5.5	6.0	— »
S	14.5	—	14.3 »

erwies also, dass in diesem Körper 1 Sauerstoffatom des Methylcumarilsäureäthers durch 1 Atom Schwefel ersetzt war, und schien daher zu der Hoffnung zu berechtigen, dass der gesuchte Methylthionaphtencarbonsäureäther vorliege. Leider wurde dieselbe aber durch das Verhalten dieser Substanz gegenüber alkoholischem Kali getäuscht; bei der hierdurch leicht eintretenden Verseifung wird nämlich gleichzeitig auch an Stelle des

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1290.

Schwefels Sauerstoff wieder eingeführt, selbst wenn man die Reaction nicht durch Erwärmen unterstützt, wobei sich stets etwas Kaliumcarbonat bildet. Nach Verdunsten des Alkohols fallen Mineralsäuren aus der wässrig alkalischen Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von etwas Schwefel eine schwefelfreie Säure, welche bei 187° unter Zersetzung schmilzt; es ist also nicht Methylthionaphtencarbonsäure entstanden, vielmehr Methylcumarilsäure regenerirt worden; der schwefelhaltige Aether enthält also das Schwefelatom nicht statt des Furfuransauerstoffatoms, sondern an Stelle eines Sauerstoffatoms der Carbäthoxylgruppe; er ist Methylthiocumarilsäureäther, $C_8H_4O \begin{matrix} CH_3 \\ < CO \end{matrix} . S C_2H_5$. Das Phosphorpentasulfid wirkt also hier ganz ähnlich, wie nach den Versuchen von Tiemann¹⁾ gegenüber dem Cumarin, welches sich hierbei in ein Thiocumarin mit ebenfalls leicht eliminirbarem Schwefelatom umwandelt.

Auch der bisher noch nicht beschriebene Cumarilsäureäther, $C_8H_5O . COOC_2H_5$, wurde zum Zwecke der Untersuchung seines Verhaltens gegenüber Phosphorpentasulfid dargestellt; durch Aetherification mittelst Chlorwasserstoff auf die übliche Weise gewonnen, bildet er ein bei 274° (720 mm) siedendes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt und dann bei 27° schmilzt.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C 69.5	69.1 pCt.
H 5.3	5.4 »

Indess konnte weder aus Cumarilsäureäther, noch aus Methylcumarilsäure, Methylcumaron oder Methyl- α -naphtofururan durch Phosphorpentasulfid irgend ein wohl definirtes Reactionsproduct erhalten werden. Diese Versuche, welche ohnehin nur in Folge freundlichsten Entgegenkommens des Hrn. V. Meyer unternommen worden waren, werden nicht weiter fortgesetzt. Für deren Ausführung bin ich Hrn. H. Jaekel zu bestem Danke verpflichtet.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des Ammoniaks gegenüber den in Rede stehenden Verbindungen. Zuzufolge der Versuche von Hrn. Schniter wird Methylcumarilsäureäther von alkoholischem Ammoniak in bedeutendem Ueberschusse erst bei 250—300°, zweckmässig bei Anwesenheit von etwas Chlorzink, angegriffen. Der Röhreninhalt, mit einer Menge weisser Krystalle durchschossen, wird zur Trockne gedampft, mit Aether überschichtet und durch Waschen mit Salzsäure vom Chlorzink, mit Natronlauge von der durch Verseifung gebildeten Methylcumarilsäure, schliesslich nach Verdunsten des Aethers durch Destillation mit Wasserdampf von unverändertem Ester befreit.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1661.

Aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln aus, die, mehrmals aus heissem Wasser krystallisirt, bei 145° schmelzen. Dieselben sind zwar stickstoffhaltig, aber auch nicht das erhoffte Skatolderivat; sie entwickeln nämlich beim Kochen mit alkoholischem Kali Ammoniak und bilden ebenfalls die ursprüngliche, stickstofffreie Methylcumarilsäure zurück. Auch die Stickstoffbestimmung bestätigte die Auffassung dieses Körpers als Methylcumarilamid, $C_8H_4O \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} . NH_2$

Ber. für $C_{10}H_9O_2N$	Gefunden
N 8.0	8.4 pCt.

Auch in denjenigen synthetischen Furfuranderivaten, welche das stets zuerst angegriffene Carbäthoxyl nicht mehr enthalten, wird das Sauerstoffatom nicht durch Imid ersetzt; bei der Leichtigkeit, mit welcher vor allem β -Naphtol in β -Naphtylamin verwandelt wird, hätte ebenso zuerst das Methyl- β -naphtofurfuran durch Einwirkung von Ammoniak in β -Naphtopyrrol übergehen sollen; und trotzdem bleibt auch dieses erstere, wie Hr. J. H. Weber fand, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bis auf 300° vollständig unverändert.

Zürich, im August 1886.

503. Natalie Polonowska: Ueber den sogen. Carbacetessigäther.

(Eingegangen am 13. August)

Bei der Condensation des Acetessigäthers durch concentrirte Schwefelsäure entsteht zufolge der Versuche von Hrn. Prof. Hantzsch zunächst flüssiger Isodehydracetsäureäther, sodann ein bei 61° schmelzender Körper von der Formel $C_{18}H_{22}O_3$, welcher als eine durch gleichzeitige Aufnahme von Wasser ermöglichte Verbindung dieses Esters mit der Isodehydracetsäure selbst aufzufassen ist¹⁾. Bereits damals (S. 37) wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass der von Duisberg bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Acetessigäther erhaltene, sogen. »Carbacetessigäther«, welchem die Formel $C_8H_{10}O_3$ beigelegt wurde²⁾, mit dem Isodehydracetsäureäther von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ identisch sein könnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 1.

²⁾ Diese Berichte XV, 1387.