

	Gefunden	Berechnet
C	57.89	57.97 pCt.
H	4.46	4.34 »

Bei dieser wie bei meiner früheren Arbeit über die Opiansäure bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Bergami, eifrigst unterstützt worden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

610. A. Hantzsch: Furfuranderivate aus Resorcin und Chloracetessigäther.

(Eingegangen am 2. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aehnlich wie die einwerthigen Phenole, aus welchen in Form ihrer Natriumverbindungen durch Chloracetessigäther zuerst Phenoxyacetessigäther, sodann Furfurancarbonsäureäther gebildet werden, vermögen auch polyvalente Phenole zu reagiren. Allerdings können hier mehrere Complicationen eintreten. So wird beispielsweise ein Dioxybenzol einmal in Form seiner Mononatriumverbindung auf Chloracetessigäther im Verhältnisse gleicher Moleküle einwirkend, hydroxylirte Cumaronderivate liefern, sodann aber auch, als Dinatriumverbindung mit der doppelten Menge Chloracetessigäther reagirend, Körper mit 2 Furfuranringen, Derivate von »Benzodifurfuranen«, bilden können. In vielen Fällen wäre ausserdem die Entstehung von Isomeren möglich, da sich der Furfuranring häufig in verschiedenem Sinne schliessen könnte.

In wie weit diesen Vermuthungen die Thatsachen entsprechen, ist zunächst durch Untersuchung des Resorcins in obiger Richtung festgestellt worden. Hier wie bei *m*-Derivaten überhaupt, ist eine Ringschliessung in doppeltem Sinne, also die Bildung von je 2 isomeren Oxy- und Difurfuranderivaten möglich. Genau wie nach der Skraup'schen Chinolinsynthese aus *m*-substituirtten Aminien 2 isomere Chinolinkörper entstehen könnten, und zum Theil auch beobachtet worden sind¹⁾, welche nach O. Fischer als Meta- und Anaderivate unterschieden werden, so könnten *m*-substituirtte Phenole bei dieser in vieler Hinsicht analogen Reaction ebenfalls zur Bildung zweier Cumaronderivate

¹⁾ Skraup, Monatsh. f. Chem. 7, 139; v. Miller und Kinkelin, Ber. 1885, 1900.

Veranlassung geben, je nachdem sich der Ring an dem zum Substituenten gegenüberstehenden oder benachbarten Kohlenstoffatome schliesse. Das Resorcin würde also, vom Sauerstoffatome des Furfuranringes aus gerechnet, im ersteren Falle Abkömmlinge des Metaoxycumarons (1) im letzteren Falle solche der Anareihe (2) entstehen lassen:



Ebenso würden sich aber auch zwei isomere Benzodifurfuran-derivate bei zweimaliger Bildung des Furfuranringes ableiten: das eine, durch Ringschliessung in entgegengesetztem Sinne entstanden, und dem Anthracen entsprechend (3), das andere durch in derselben Richtung erfolgende Ringschliessung gebildet und dem Phenanthren analog (4):



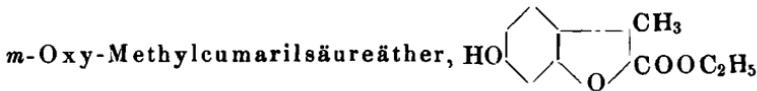
Thatsächlich ist die Entstehung dreier verschiedener Furfuran-körper, und zwar nur eines Oxycumarons, dafür aber beider möglichen Benzodifurfurane, beobachtet worden.

Obleich ersteres ausschliesslich bei der Einwirkung der Mononatriumverbindung des Resorcins auf 1 Molekül Chloracetessigäther, letztere durch Reaction des Dinatriumresorcins auf 2 Moleküle des Esters gebildet werden sollten, so werden doch, gleichviel welche Mengenverhältnisse der Ingredienzien gewählt werden, stets in Folge der durchaus nicht glatt verlaufenden Reaction alle drei Körper gewonnen.

I. Oxycumaronderivate.

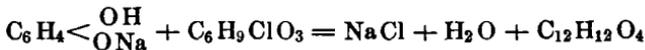
Für die Darstellung derselben empfiehlt es sich trotzdem, gleiche Moleküle und zwar in alkoholischer Verdünnung, wirken zu lassen. Man fügt zur concentrirten Lösung von 1 Atom Natrium in Alkohol 1 Molekül Resorcin und hierauf sofort 1 Molekül Chloracetessigäther hinzu, kocht bis zum Eintritt neutraler Reaction im Wasserbade, destillirt den Alkohol ab, verdünnt mit Aether und wäscht so lange mit Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr gefärbt ist. Aus der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten Krystalle aus, während schliesslich die Mutterlauge zu einem hellbraunen Syrup eintrocknet. Zweckmässiger gewinnt man das feste Product durch Auskochen des Gesammtrückstandes mit Benzol, welches von dem zähen Oel nur wenig aufnimmt, und reinigt

durch nochmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel oder aus Alkohol. Der so erhaltene Körper ist, wie später bewiesen werden soll:



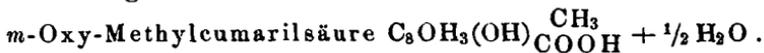
Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden
C 65.5	65.2 pCt.
H 5.5	6.0 »

Seine im Sinne der Gleichung:



erfolgte Bildung beansprucht insofern ein gewisses Interesse, als hier, im Gegensatze zum Verhalten der einwerthigen Phenole, auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure der Furfuranring direct geschlossen wird; der jedenfalls zuerst unter Bildung von Kochsalz entstandene Oxyphenoxylacetessigäther condensirt sich freiwillig unter Abspaltung von Wasser zum Oxycumaronderivat.

m-Oxy-Methylcumarilsäureäther bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 178° , ist leicht in Aether, minder in Alkohol, noch weniger in Benzol löslich, und wird auch von wässrigen Alkalien leicht aufgenommen. Diese Lösungen fluoresciren bei hinreichender Verdünnung hellblau; beim längeren Stehen verschwindet die Fluorescenz langsam, sehr rasch aber beim Kochen; mit derselben Geschwindigkeit schreitet die Verseifung des Esters zur Säure fort; aus der wasserhellen alkalischen Lösung fällt durch Mineralsäuren



Sie bildet in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, und schmilzt bei 226° unter Entwicklung von Kohlendioxyd, nachdem sie bei 110° ihr Krystallwasser verloren hat.

Ber. für $C_{10}H_8O_4 + \frac{1}{2} H_2O$	Gefunden
H_2O 4.5	5.1
Ber. für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden
C 62.5	62.2
H 4.2	4.3

m-Oxy-Methylcumaron $C_8OH_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$ wird durch rasch geleitete

Destillation der Säure für sich, ohne Anwendung von Kalk, als ein im Kühler sofort erstarrendes Oel von entfernt naphtolähnlichem Geruch erhalten. Obgleich dasselbe auf die verschiedenste Art zu reinigen versucht wurde, indem man zunächst der ätherischen Lösung die Spuren unverändert übersublimirter Säure durch Schütteln mit

Sodalösung entzog, und sodann aus Aether, Alkohol, Benzol oder heissem Wasser umkrystallisirte, wobei in letzterem Falle etwas Oel zurückblieb, obgleich ferner die so erhaltenen blendend weissen Nadeln stets scharf bei 96—97° schmolzen, so ergaben die Analysen doch stets ein Deficit von etwa 1 pCt. Kohlenstoff:

	Ber. für $C_9H_8O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	73.0	71.8	71.7	71.9	71.5
H	5.4	5.8	5.8	5.7	5.8

In Folge seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Aether und Alkohol erhält man es aus diesen Flüssigkeiten nur schlecht krystallisirt; besser scheidet es sich aus Benzol, noch schöner aus heissem Wasser aus, das es ziemlich reichlich aufnimmt. Sehr leicht löst es sich in Alkalien, ebenfalls unzersetzt. Obgleich mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig, sublimirt es doch schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft färbt es sich allmählich grün, wohl in Folge seiner Neigung, sich zu oxydiren. Vielleicht sind hiermit auch die nicht scharf stimmenden Analysen in Zusammenhang zu bringen.

Alle diese Oxycumaronkörper geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, — der Aether erst nach starkem Erhitzen — violette Farbenreactionen.

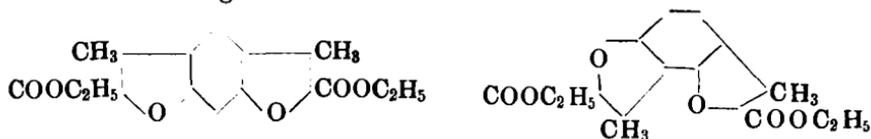
So leicht diese auf Grund des später folgenden Beweises der *m*-Reihe angehörenden Körper zu isoliren sind, so wenig ist es trotz eifrigen Suchens gelungen, neben dem *m*-Oxy-Methylcumarilsäureäther die sehr wohl mögliche gleichzeitige Bildung des isomeren Ana-Derivates nachzuweisen. Trotz aller Modification der Reactionsbedingungen erwies sich das entstandene feste Condensationsproduct bei vollständig durchgeführter fractionirter Krystallisation stets als einheitlich. Ebensovienig ist der isomere Hydroxylkörper in dem bereits oben erwähnten, in ziemlich bedeutender Menge gebildeten Syrup enthalten. Der Letztere liefert vielmehr, auf die anschliessend zu besprechende Weise verarbeitet, das Material für die Gewinnung zweier isomerer

II. Benzodifurfuranderivate.

Zu deren Darstellung wählt man allerdings am besten andere Mengenverhältnisse der in Reaction tretenden Körper. Man löst 2 Atome Natrium in Alkohol, und fügt 1 Molekül Resorcin hinzu; das als hellgraues, an der Luft rasch dunkelndes Pulver ausgeschiedene Dinatriumresorcin wird zweckmässig in trockenem Zustande verwendet; man destillirt den Alkohol ab, trocknet im Wasserstoffstrom bei circa 120°, zerschlägt den Kolben, und fügt zu der rasch pulverisirten Masse die 2 Molekülen entsprechende Menge Chloracetessigäther hinzu. Die bald eintretende Reaction ist meist so heftig, dass der Chloracetessigäther in stürmisches Sieden geräth, weshalb für gute Kühlung zu

sorgen ist. Schliesslich wird aber auch hier bis zum Eintritt der Neutralität auf dem Wasserbade digerirt, desgleichen im übrigen nunmehr ganz wie bei der Darstellung des Oxykörpers verfahren, wie denn auch hier eine merkliche Menge dieses letzteren entsteht. Der in Benzol sehr schwer lösliche Syrup entspricht wohl dem auch nicht krystallisirenden Phenoxylacetessigäther, und besteht jedenfalls im Wesentlichen aus Resorcyldiacetessigäther und dem Acetessigätherderivat des Oxycumarilsäureäthers. Man trägt die getrocknete und vom Benzol befreite Masse in concentrirte Schwefelsäure ein, giest nach mehrstündigem Stehen in Wasser, schüttelt mit Aether aus, und wäscht wiederholt mit Wasser. An der Grenzschicht beider Flüssigkeiten sammeln sich grünliche Flocken eines Körpers an, von dem nur noch eine sehr geringe Menge in ätherischer Lösung enthalten ist; derselbe krystallisirt zuerst aus, wenn man den Aether abdestillirt, in mässig verdünntem Alkohol kochend löst und erkalten lässt. Mit den zuerst ausgeschiedenen Flocken vereinigt und aus absolutem Alkohol nochmals umkrystallisirt, bildet derselbe schöne haarfeine Nadeln von schwachgrünlicher Farbe und dem Schmelzpunkte 186°. Aus den Mutterlaugen erhält man viel kleinere, stets drusenförmig gruppirte, rein weisse Nadelchen, die bei 140—141° schmelzen. Beide Körper entsprechen derselben Formel $C_{18}H_{18}O_6$; sie repräsentiren die beiden vom Resorcin ableitbaren

Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther, deren Isomerie durch folgende Formeln erklärt wird:



Zur Unterscheidung derartiger Benzodifurfurankörper, welche auch aus Hydrochinon und Brenzkatechin erhalten werden, mögen dieselben einmal nach dem ihnen zu Grunde liegenden Dioxybenzol, also als *o*-, *m*- und *p*-Benzodifurfurane, sodann, je nachdem sie dem Anthracen oder dem Phenanthren entsprechen, als normale, oder Isokörper bezeichnet werden. Es wäre somit der der ersteren Formel entsprechende Aether ein Derivat des normalen *m*-Benzodifurfurans, der letztere ein Abkömmling des *m*-Benzoisodifurfurans. Freilich hat es bisher noch nicht nachgewiesen werden können, welches der beiden Isomeren dieser, und welches jener Formel entspricht; sie müssen daher vorläufig als α - und β -Derivat unterschieden werden, trotzdem einigens bereits dafür spricht, dass die α -Reihe auf den Typus des Anthracens, die β -Reihe auf den des Phenanthrens zurückzuführen ist.

m-Benzodimethyl- α -difurfurandicarbonsäureäther werde das bei 186° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Isomere

genannt, welches in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich ist. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6$		Gefunden
C	65.5	65.1 ptC.
H	5.5	5.7 »

Ueberhaupt stets nur ganz untergeordnet auftretend, bildet dieser Aether sich in nennenswerther Weise nur dann, wenn die erste Phase der Reaction, die Einwirkung von Chloracetessigäther auf Dinatriumresorcin, bei Abwesenheit von Alkohol und unter starker Erhitzung verläuft.

m-Benzo-dimethyl- β -difurfurandicarbonsäureäther ist alsdann der bei 140—141° schmelzende, leichter lösliche und in lockeren kugelartigen Aggregaten sich ausscheidende Körper, welcher in weitaus grösserer Menge gebildet wird, und der Analyse zufolge gleichfalls der Formel $C_{18}H_{18}O_6$ entspricht.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6$		Gefunden
C	65.5	65.3 pCt.
H	5.5	5.9 »

Nach der Auffindung dieser beiden isomeren Difurfuranderivate ist es auf einem von Skraup für Ortsbestimmungen in der Chinolinreihe bereits eingeschlagenen Wege¹⁾ gelungen, die zuerst beschriebenen Oxy-cumaronkörper der Metareihe zuzuweisen. Es ist nämlich, wie ein Blick auf die Eingangs aufgestellten vier Formeln lehrt, bei Hydroxyderivaten der Anareihe (Formel 2) eine nochmalige Schliessung des Furfuranringes nur in einem Sinne möglich, aus denselben mithin nur ein einziges Benzodifurfuranderivat (der Formel 4) ableitbar, wogegen aus Metakörpern (der Formel 1) zwei Benzodifurfurane (der Formeln 3 und 4) hervorgehen können. Gelang es nun, aus dem Oxy-methylcumarilsäureäther beide letztbeschriebenen Ester zu gewinnen, so war dessen Natur als Meta-Oxy-Derivat bewiesen.

In der That, wird derselbe mit Natriumäthylat und Chloracetessigäther in alkoholischer Lösung bis zum Eintritt der neutralen Reaction erwärmt, und das Product nach Entfernung des Kochsalzes in Schwefelsäure eingetragen, so kann man, wie oben angegeben verfahren, sowohl den Ester vom Schmelzpunkt 186° als auch das bei 140° schmelzende Isomere isoliren. Ersterer tritt zwar auch hier nur in sehr geringer Menge, indess regelmässig auf, wie dreimalige Wiederholung des Versuches mit absolut reinem Material, (zuletzt mit 11 g) ausser allen Zweifel stellte. Es gehört also der ursprüngliche Körper und dessen Derivate der Metareihe an.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 3, 531.

Beide isomere Ester sind sehr leicht verseifbar zu den entsprechenden *m*-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäuren, $C_{10}O_2H_2 < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ (COOH)_2 \end{matrix}$. Letztere werden nach kurzem Erwärmen der Ester mit alkoholischem Kali aus wässriger Lösung durch Mineralsäuren als gallertartige Massen gefällt, die dem Thonerdehydrat gleichen und von der Mutterlauge durch Filtration kaum getrennt werden können. Sie werden am besten durch Ausschütteln mit sehr viel Aether, von welchen sie auch nur sehr schwer aufgenommen werden, in Lösung gebracht und daraus als weisse, mikrokrystallinische Massen gewonnen, die in Wasser kaum, in Alkohol etwas leichter löslich sind und erst weit über 310° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_6$	Analyse d. α -Säure	Analyse d. β -Säure
C 61.3	61.4	61.1 pCt.
H 3.7	4.2	4.1 "

Auch in ihren Salzen sind die beiden Isomeren kaum zu unterscheiden. Ihre neutralen Lösungen geben mit allen Metallsalzen, auch mit denen der Erdalkalien, weisse, sehr schwer oder gar nicht lösliche Fällungen; beide Kupfersalze sind blau, beide Eisenoxysalze hellbraun gefärbt.

Von den zwei Difurfuranen wurde nur das dem vorwiegend gebildeten, bei 140° schmelzenden Ester zugehörige Isomere isolirt, da die Menge der Substanz vom Schmelzpunkt 186° hierzu nicht genügte.

m-Benzo- β -dimethyldifurfuran $C_6H_2 \begin{pmatrix} C(CH_3) \\ O \text{---} CH \end{pmatrix}_2$ geht

bei trockener Destillation des mit alkoholischem Kali und Kalk eingedampften Esters als hellbraunes Oel über; mit Kali gewaschen und getrocknet siedet es bei 270° unter 720 mm Barometerstand, erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei ca 17° .

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C 77.4	77.1 pCt.
H 5.4	5.5 "

Die beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eintretende Farbenreaction ist für alle Difurfuranderivate beider Reihen dieselbe, und zwar eine rein blaue, der des Coerulignons gleichend.

Nebenbei sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass man die Bildung zweier isomerer Difurfurankörper aus Resorcin, deren eines dem Anthracen entsprechen muss, mit der Kekulé'schen Benzolformel wohl nur durch die Annahme erklären könnte, dass in diesem letzteren Falle eine Verschiebung der Bindungsverhältnisse im Benzolring des Resorcins stattgefunden haben müsste.

Herrn H. Jaekel, durch dessen Mitwirkung diese Untersuchung sehr wesentlich gefördert worden ist, statue ich auch hierdurch meinen besten Dank ab.

Zürich, im October 1886.

611. E. Lang: Furfuranderivate aus Phloroglucin und Chloracetessigäther.

(Eingegangen am 2. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wendet man die in vorangehender Abhandlung für das Resorcin beschriebene Reaction auf ein dreiwertiges Phenol, und zwar auf das Phloroglucin an, so können sich unter Berücksichtigung der vorstehend aufgefundenen Thatsachen aus demselben drei Reihen von Furfurankörpern herleiten; je nachdem 1 Molekül Phloroglucin als Mono-, Di- oder Trinatriumverbindung mit 1, 2 oder 3 Molekülen Chloracetessigäther reagirt, wird ein Derivat eines Dioxycumarons, eines Oxybenzodifurfurans, oder endlich eines Benzotrifurfurans entstehen können. Auch hier aber beobachtet man, selbst unter genauer Einhaltung dieser Mengenverhältnisse, wie beim Resorcin die Bildung von Körpern aller drei Reihen zugleich, obschon auch hier ebenfalls Anwesenheit von Alkohol der Bildung des Dioxypoductes, Abwesenheit desselben der Entstehung des Trifurfuranderivates förderlich ist, und ersteres direct, letzteres erst durch Condensation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure auftritt. Vom symmetrischen Trioxybenzol leitet sich natürlich nur ein einziges seiner Constitution nach bestimmtes Cumarinderivat ab:



Zu seiner Darstellung verfährt man genau, wie bei dem entsprechenden aus Resorcin entstehenden Oxyäther angegeben. Der ätherische Auszug des Einwirkungsproductes von 1 Molekül Phloroglucin, 1 Molekül Natriumäthylat, und 1 Molekül Chloracetessigäther verwandelt sich bald in einen Krystallbrei, der mit wenig Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Ester bildet kleine weisse, zu warzenartigen Gruppen vereinigte Nadelchen und schmilzt bei 242°.

Berechnet für	$C_{12}H_{12}O_5$	Gefunden
C	61.0	60.6 pCt.
H	5.1	5.6 »