

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 »

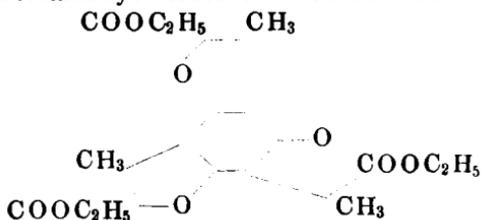
Die kalt bereitete Lösung des Esters in Alkalien fluorescirt; beim Kochen verliert sie die Fluorescenz und enthält alsdann Salze der *m*-*a*-Dioxy-Methylcumarilsäure  $C_8OH_2(OH)_2 \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} \right.$ ; dieselbe wird auch aus der in wässrige Lösung gegangenen Partie des obigen Einwirkungsproductes durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten. Die sich hierbei ausscheidende zähe Masse wurde mit Aether gewaschen, welcher die syrupösen Verunreinigungen löst, und der Rückstand aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei  $281^{\circ}$  unter Entwicklung von Kohlendioxyd, nachdem sie sich kurz vorher gebräunt hat. Sie enthält ein halbes Molekül Wasser, welches sie bei  $120^{\circ}$  verliert.

Ber. für $C_{10}H_8O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 4.1	4.5 pCt.
Berechnet für $C_{10}H_8O_5$	Gefunden
C 57.7	57.3 pCt.
H 3.8	3.9 »

Sämmtliche Salze der Dioxy-Methylcumarilsäure sind in Wasser leicht löslich. Aether und Säure geben, mit Schwefelsäure erwärmt, eine indigblaue Lösung.

Oxy-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther, aus 1 Molekül Dinatrium-Phloroglucin und 2 Molekül Chloracetessigäther gebildet, könnten in zwei Isomeren existiren. Wie beim Trifurfuran-derivat besprochen werden soll, sind Anzeichen dafür vorhanden, dass mit letzterem zugleich auch kleine Mengen der ersteren entstehen. So kann neben jenem in Alkohol sehr schwer löslichen Körper aus den leichter löslichen Partien eine Substanz vom Schmelzpunkt  $280^{\circ}$  in geringer Menge isolirt werden, welche ätherartige Eigenschaften besitzt, daher wohl als einer der beiden hierher gehörigen Ester aufzufassen ist. Auf seine nähere Untersuchung ward verzichtet. Bedeutenderes Interesse bot dagegen der durch dreimalige Schliessung des Furfuranringes entstehende

Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureäther,



Derselbe bildet sich analog den Benzodifurfuranen aus Resorcin, wenn man trocknes Trinatriumphloroglucin pulverisirt mit 3 Molekülen Chloracetessigäther zusammenbringt, beim Beginne der Reaction sehr

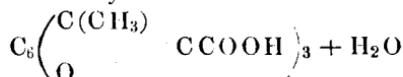
gut kühlt, dann bis zur Neutralität erwärmt und den ätherlöslichen Theil in Schwefelsäure einträgt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich eine zähe Masse ab, die beim Behandeln mit ziemlich viel Aether ein gelbliches Pulver zurücklässt, ein Gemisch des Trifurfuranderivates und des Oxydifurfuranesters. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform oder einem Gemisch von Alkohol und Benzol erhält man den ersteren, viel schwerer löslichen Körper in Gestalt schneeweisser, sammetglänzender Nadelchen, welche zu kugelartigen Aggregaten vereinigt sind.

Dieser Aether schmilzt nicht unzersetzt; gegen 260° färbt er sich braun, bei 296—298° ist er in eine schwarze Flüssigkeit verwandelt.

	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	63.2	63.0 pCt.
H	5.3	5.3 »

In allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, wird er noch am leichtesten von siedendem Chloroform aufgenommen. Von wässriger Kalilauge wird er nur schwierig, leicht aber bei Zusatz von Alkohol zu verdünnter Lauge durch gelindes Erwärmen verseift zur

Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäure



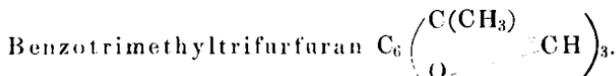
Durch Salzsäure aus wässrig alkalischer Lösung des Esters gefällt, gleicht sie der Kieselgallerte, und kann erst nach Eindampfen auf dem Wasserbade durch Filtration vom Chlorkalium getrennt werden. Die so gewonnene Säure enthält 1 Molekül Wasser; sie ist auch in Alkohol und Aether kaum löslich.

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	Gefunden
H <sub>2</sub> O 4.6	4.9 pCt.
Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C 58.1	57.4 pCt.
H 3.2	3.8 »

Die Salze, auch die der alkalischen Erden, sind unlöslich und meist gelatinös.

Das Baryumsalz (C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O ist dicht und mikrokrySTALLINISCH; das durch Doppelzersetzung erhaltene lufttrockene Salz verliert sein Wasser bei 130°

H <sub>2</sub> O	Berechnet für lufttrockenes Salz	9.9 pCt.	Gefunden	10.1 pCt.
Ba	» » wasserfreies	35.8 »	»	35.1 »



Auch aus dieser Säure, beziehentlich dem Ester, erhält man das zugehörige Furfuran auf die bei dem Benzodifurfuran beschriebene

Weise. Die Ausbeute ist indess überaus schlecht, selbst wenn man, was unbedingt nöthig, vom reinen Ester ausgeht. Mit wenig Kali verseift, mit etwas Kalk zur Trockne gedampft, und destillirt, liefert derselbe erst bei sehr hoher Temperatur einige Tropfen einer braun-gelben Flüssigkeit, während der Retortenrückstand durch Ausscheidung von viel Kohle geschwärzt ist. In ätherischer Verdünnung mit wässrigem Kali gewaschen, um die etwa gebildeten phenolartigen Zeretzungsproducte zu entfernen, bilden sich nach Verdunstung des Aethers in dem Syrup nadelförmige Krystalle. Dieselben schmelzen nach dem Abpressen zwischen  $115-120^{\circ}$ , sind in den üblichen Lösungsmittel sehr leicht löslich und krystallisiren aus denselben nur schlecht. Obgleich von mehreren Grammen des Esters ausgegangen worden war, betrug doch die Menge der gereinigten Krystalle nur wenig mehr als 0.02 g. Trotzdem aber ergab die Analyse mit einer bei der geringen Substanzmenge genügenden Genauigkeit, dass das gesuchte Benzotrimethyltrifurfuran wirklich vorlag.

	Berechnet für $C_{15}O_3H_{12}$	Gefunden
C	75.0	74.2 pCt.
H	5.0	6.4 »

Das symmetrische Benzotrimethyltrifurfuran bräunt sich an der Luft allmählich. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert es aber nicht die bei den Difurfurankörpern auftretende kornblumenblaue Farbenreaction, sondern giebt nur eine schmutzig grünbraune Lösung.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 612. E. Lang: Einwirkung von Zinkalkylen auf Malonsäureäther.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen durch die Einwirkung von Zinkalkylen auf die Aether der Fettsäuren tertiäre Alkohole; indessen war dieselbe Reaction bisher noch nicht auf die Aether mehrbasischer Säuren ausgedehnt worden, unter welchen der Malonsäureäther auch in dieser Hinsicht besonderes Interesse beanspruchen konnte. Bei dem vielfach abweichenden Verhalten dieses Esters hätte vielleicht durch Zinkalkyl unter Bildung von Zinkalkoholat an Stelle des Aethoxyls ein Alkoholradical treten, und so, je nachdem dies einmal oder zweimal geschähe,