

28.84 (Dichte von H = 0.0693), III. mit den gewöhnlichen ganzzahligen Atomschweren und dem letzterwähnten Factor¹⁾.

Zürich, im December 1888.

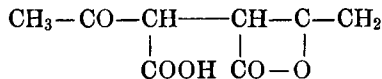
Physikalisches Laboratorium der Universität.

33. Ludwig Knorr: Ueber die Constitution der Carbopyrotritisäure.

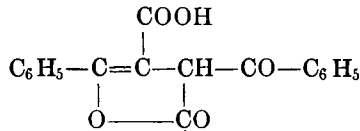
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Harrow²⁾ erhielt die Carbopyrotritisäure bei der Schwefelsäurespaltung des Diacetbernsteinsäureesters und erklärte dieselbe durch folgende Formel:



Später stellten Baeyer und Perkin³⁾ die analoge Verbindung aus dem Dibenzoylbernsteinsäureester dar und sprachen dieselbe der Anschauung Harrow's folgend als Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure an.



Bei meinen Arbeiten über den Diacetbernsteinsäureester gelangte ich zu einer andern Auffassung⁴⁾ der Carbopyrotritisäure.

¹⁾ Hr. W. Bott berichtet in der letzten Sitzung der chem. Society vom 6. December 1888 in London über ein Dichtebestimmungsverfahren bei gewöhnlichem Druck, dessen Princip von mir schon im Juni 1887 (diese Berichte XX, 1827) für verminderte Pression verwerthet wurde, wenn auch in etwas anderer Form. Ich erhielt jedoch damals nicht die gewünschte Genauigkeit der Resultate und habe daher zunächst vorstehende Abhandlung ausgearbeitet, behalte mir jedoch vor, gelegentlich noch einige Versuche in der früheren Richtung mitzuthemen und die Uebelstände derselben (beschleunigte Diffusion, Anwendung von Hähnen, viel Quecksilber oder umständliche Rechnung) zu besprechen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 141.

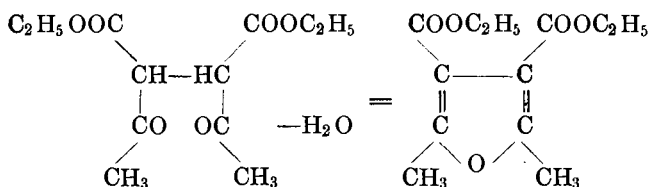
³⁾ Diese Berichte XVII, 59.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2863.

Es zeigte sich, dass diese Säure keine einbasische Lactonsäure, sondern eine zweibasische Säure darstellt, indem bei der Bildung derselben aus dem Diacetbernsteinsäureester in der ersten Phase der Reaction der Diäthylester der Carbopyrotritorsäure gebildet wird.

Dieses Resultat fand bei der näheren Untersuchung der carbopyrotritorsauren Salze seine Bestätigung. Damit war auch für die Säure von Baeyer und Perkin die Auffassung als Lactonsäure unwahrscheinlich geworden, um so mehr als diese Forscher aus derselben nur Salze einer zweibasischen Säure hatten erhalten können¹⁾.

Ich interpretirte die Entstehung des Carbopyrotritorsäurediäthylesters aus dem Diacetbernsteinsäureester durch folgende Formelbilder:



und sprach die Carbopyrotritorsäure dementsprechend als Dimethylfurfurandicarbonsäure, die Säure von Baeyer und Perkin als Diphenylfurfurandicarbonsäure an.

Zu derselben Auffassung war gleichzeitig Paal²⁾ beim Studium des Acetophenonacetessigesters und Acetonylacetessigesters bezüglich der Pyrotritorsäure gekommen, welche in einfacher Beziehung zur Carbopyrotritorsäure steht, indem letztere Säure bei der Destillation in Kohlensäure und Pyrotritorsäure zerfällt.

Die in der Folge von Paal und mir mit γ -Diketonen und mit Diacetbernsteinsäureester ausgeführten Thiophen- und Pyrrolsynthesen sowie das gesammte chemische Verhalten der fraglichen Säuren standen mit der Erklärung derselben als Furfuranderivate in schönster Uebereinstimmung.

Etwa ein Jahr später machte Fittig Beobachtungen³⁾, welche sich nicht mit den Anschauungen von Paal und mir in Einklang bringen liessen.

Er erhielt bei der Condensation von Acetessigester mit Bernsteinsäure den sauren Ester einer der Carbopyrotritorsäure

¹⁾ Diese Berichte XVII, 61.

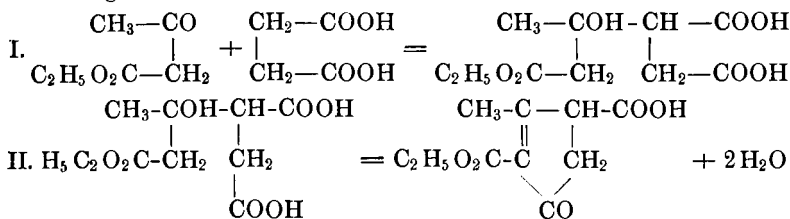
²⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2526, 3410.

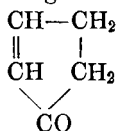
isomeren Säure, der Methronsäure, welche bei der Destillation wie diese in Kohlensäure und Pyrotritorsäure zerfällt¹⁾.

Dass die Bernsteinsäure in der That bei dieser Reaction theilhaftig ist, bewies Fittig²⁾ gemeinschaftlich mit Dietzel durch die Gewinnung einer homologen Säure bei der Condensation von Acetessigester mit Brenzweinsäure.

Fittig interpretirt die Methronsäurebildung durch folgende Gleichung:

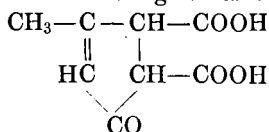


Demnach erscheint die Methronsäure als Dicarbonsäure eines von Fittig Tetrylon genannten Ringes:

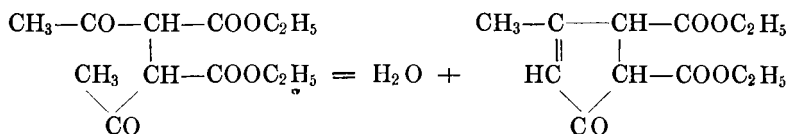


Auch die Pyrotritorsäure und Carbopyrotritorsäure stellen nach seiner Ansicht Tetrylonderivate dar, weil sich nicht wohl annehmen lässt, dass bei der Condensation von Acetessigester mit den genannten zweibasischen Fettsäuren Verbindungen mit zwei Methylgruppen entstehen können.

Der Carbopyrotritorsäure z. B. giebt er die folgende Formel:



nach welcher die Bildung ihres Esters aus dem Diacetbernsteinsäureester als eine innere Acetoncondensation erklärt werden müsste.



Fittig hat ohne Zweifel darin Recht, dass sich bei der Condensation von Acetessigester mit den zweibasischen Fettsäuren nicht

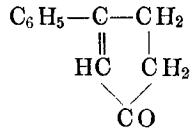
¹⁾ Fittig und v. Eynern, diese Berichte XVIII, 3410.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

wohl Abkömmlinge des Dimethylfurfurans auf einfache Weise bilden können.

Er geht aber wohl zu weit, wenn er sagt¹⁾: »Für mich haben die Formeln von Paal und Knorr und ihre Erklärung des Bildungsprocesses der Carbopyrotritisäure immer etwas Gezwungenes und Willkürliches gehabt«; denn er vergisst dabei, dass die einzige Thatsache, welche mit unseren Formeln nicht in Einklang gebracht werden kann: die Methronsäurebildung noch unbekannt war, als wir die Furfuranformeln aufstellten und dass die Reactionen der fraglichen Verbindungen wohl den Furfuranformeln entsprechen, mit den Tetrylonformeln dagegen theilweise in directem Widerspruch stehen.

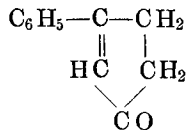
Paal hat nachgewiesen, dass das Phenylmethylfurfuran, das er aus dem Acetophenonacetessigester gewinnen konnte und das nach den neueren Untersuchungen von Fittig und Schloesser²⁾ Phenyltetrylon



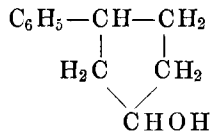
ist, da es aus dem Condensationsproduct von Benzoylessigester mit Bernsteinsäure erhalten werden kann, bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol vier Wasserstoffatome addirt und ein öliges Reductionsproduct liefert, das über Natrium unzersetzt destillirt werden kann³⁾.

Diese Thatsachen scheinen mir gewichtiger gegen die Phenyltetrylonformel Fittig's zu sprechen als Fittig's Methronsäure- und Phenylthronsäuresynthese gegen die Furfuranformeln.

Es ist wohl denkbar, dass ein Körper der Formel



bei der Reduction vier Wasserstoffatome addirt, er müsste sich aber dabei in einen Alkohol verwandeln:



der unmöglich unzersetzt über Natrium destilliren kann.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3411.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2137.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2761

Ebenso unmöglich ist es, dass ein Keton von der Methyltetrylonformel Fittig's unersetzt über Natrium destillirt, wie dies Paal¹⁾ für das Dimethylfurfuran nachgewiesen hat.

Die Fittig'schen Tetrylonformeln bleiben ferner die Erklärung schuldig für das indifferente Verhalten der fraglichen Verbindungen gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, für das Verschwinden der sauren Eigenschaften des Diacetbernsteinsäureester bei seiner Umwandlung in den Carbopyrottritsäureäthylester, für den Verlauf der analogen Reactionen beim Dibenzoylbernsteinsäureester und beim Phenacylbenzoylessigester²⁾, welchen Verbindungen die zur Tetrylonbildung nöthige Methylgruppe mangelt.

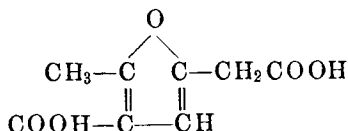
Bedenkt man dazu noch die Aehnlichkeit der Pyrottritsäure mit Brenzschleimsäure, des Dimethylfurfurans (Methyltetrylons) mit dem Furfuran Limpricht's, welches ja kein Tetrylon sein kann, da es nur vier Kohlenstoffatome enthält, so erscheinen die Einwürfe Fittig's wohl nicht schwerwiegend genug, um die Unhaltbarkeit³⁾ der Paal und Knorr'schen Furfuranformeln zu beweisen.

Paal suchte zuerst Fittig's Einwürfe durch eine erneute experimentelle Untersuchung der Pyrottritsäure⁴⁾ zu entkräften.

Die Ergebnisse seiner Versuche, namentlich die Gewinnung eines Tetrabrompyrottritsäuretetrabromids, das mit Natriumamalgam Pyrottritsäure regenerirt, sprechen in der That mehr zu Gunsten der Furfuranformeln, führen aber nach Paal's eigener Meinung nicht zur endgültigen Lösung der Frage.

Die Methronsäure ist kürzlich von Polonowsky⁵⁾ in Hantzsch's Laboratorium auf einem neuen Wege bei der Einwirkung von Glyoxal auf Acetessigester gewonnen worden.

Polonowsky hielt die Säure anfangs für isomer mit der Methronsäure und bezeichnete sie als Sylvancarbonsäure:



Ihre Identität mit der Methronsäure ist inzwischen durch Fittig und Hantzsch⁶⁾ mit Sicherheit festgestellt worden.

1) Diese Berichte XX, 1085.

2) Kapf und Paal, diese Berichte XXI, 3035.

3) R. Fittig, diese Berichte XVIII, 3413.

4) Diese Berichte XX, 1076.

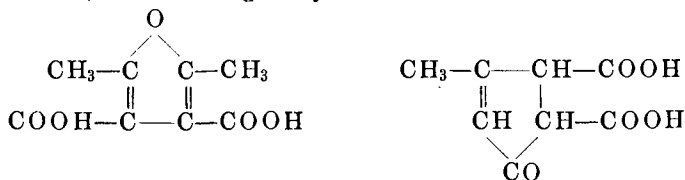
5) Ann. Chem. Pharm. 246, 1.

6) Diese Berichte XXI, 3189.

Da diese neue Bildungsweise der Methronsäure ebenso wohl zu Gunsten der Furfuran- als der Tetrylonformeln gedeutet werden kann, so liefert sie keinen neuen Gesichtspunkt zur Beurtheilung der schwebenden Frage.

Unter diesen Umständen habe ich die experimentelle Untersuchung der Carbopyrotritisäure wieder aufgenommen um die Lösung der Frage auf einem neuen Wege zu versuchen.

Die Carbopyrotritisäure besitzt nach meiner Ansicht symmetrische, nach Fittig unsymmetrische Structur.



Ist sie Dimethylfurfurandicarbonsäure, so können sich von ihr nur eine Aethylestersäure und nur eine Pyrotritisäure ableiten.

Ist sie dagegen Methyltetrylundicarbonsäure, so müssen theoretisch zwei isomere Estersäuren derselben existiren und durch Kohlensäureverlust müssen zwei isomere Pyrotritisäuren daraus entstehen können.

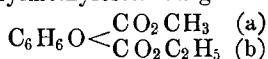
Die Frage nach der Constitution der Carbopyrotritisäure muss sich demnach durch den Nachweis der symmetrischen oder unsymmetrischen Structur derselben oder was dasselbe ist durch den Nachweis der Gleichwerthigkeit der beiden Carboxyle entscheiden lassen.

Ich habe die experimentelle Prüfung dieser Frage gemeinschaftlich mit Hrn. W. Cavallo ausgeführt¹⁾, und es ist uns trotz aller Bemühungen nicht gelungen isomere Estersäuren oder Pyrotritisäuren aus der Carbopyrotritisäure abzuleiten. Unsere Resultate sprechen mit demjenigen Grad von Sicherheit, der überhaupt derartigen Constitutionsbeweisen zukommen kann, für die symmetrische Structur der Carbopyrotritisäure, also für ihre Auffassung als Dimethylfurfurandicarbonsäure.

Wir haben folgende zwei Wege der Beweisführung eingeschlagen.

I.

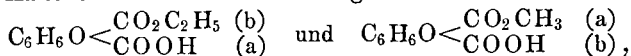
Aus dem Silbersalz der bekannten Carbopyrotritaräthylestersäure vom Schmelzpunkt 83° wurde durch Einwirkung von Jodmethyl der Carbopyrotritisäureäthylmethyl ester dargestellt:



Zur besseren Unterscheidung bezeichne ich das methylirte Carboxyl mit dem Index a, das äthylirte mit dem Index b.

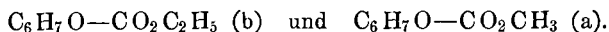
¹⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

Bei der Verseifung dieses Doppelesters mit wässriger Salzsäure in der Kälte erhielten wir ein Gemenge der beiden Estersäuren:



die sich durch fractionirte Fällung mit Salzsäure aus alkalischer Lösung, combinirt mit öfterem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol trennen und reinigen liessen.

Bei der Destillation über Silbercarbonat spalten die beiden Estersäuren recht glatt Kohlensäure ab und liefern die beiden Monocarbonsäureester:



Diese geben verseift ein und dieselbe Pyrotritar Säure, entsprechend der symmetrischen Furfuranformel, während nach Fittig's Formel zwei isomere Säuren entstehen mussten.

II.

Aus dem Carbopyrotritar säurediäthylester stellten wir durch Verseifung mit wässriger Salzsäure in der früher von mir angegebenen Weise die Aethylestersäure vom Schmelzpunkt 83° , ebenso aus dem Carbopyrotritar säuredimethylester die Methylestersäure (Schmelzpunkt 129°) dar.

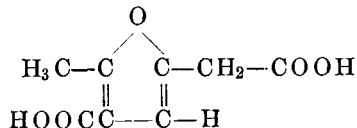
Beide Präparate lieferten bei der Destillation über Silbercarbonat die entsprechenden Ester ein und derselben Säure, der bekannten Pyrotritar säure. Es muss demnach in beiden Estersäuren dasselbe Carbonyl esterificirt sein, das sich auch in der Pyrotritar säure wiederfindet.

Durch Behandlung der Silbersalze mit Jodmethyl bezw. Jodäthyl konnten beide Estersäuren in ein und denselben Methyläthyl-doppellester übergeführt werden.

Nach Fittig war die Entstehung zweier isomerer Doppellester zu erwarten.

Nach diesen Ergebnissen dürften wohl kaum noch Bedenken gegen die Auffassung der Carbopyrotritar säure als Dimethylfurfurandicarbon säure erhoben werden können.

Die isomere Methronsäure muss als Pyrotritar carbonsäure demnach die von Hantzsch und Polonowsky befürwortete Constitutionsformel einer Methylfurfurancarbonsäure besitzen:



Ihre Entstehung bei der Condensation von Acetessigester mit Bernsteinsäure bleibt freilich vorläufig ein ungelöstes Räthsel.

Würzburg, im Januar 1889.