

Auch andere Furanderivate, wie das ebenfalls im Buchentheer vorkommende noch nicht beschriebene  $\beta$ -Methylfuran, weiter das Cumaron, dann auch das Cumalin, werde ich unter gleichen Gesichtspunkten bearbeiten.

### 7. Walter Beckh: Ueber einige Synthesen mit Chlorfumarsäureester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Sowohl durch die Untersuchungen Michael's<sup>1)</sup> und Auwers'<sup>2)</sup> über die Condensation ungesättigter Säureester mit Natriummalonestern, wie auch durch die von Emery<sup>3)</sup> veröffentlichte Arbeit über Einwirkung von Chlorbernsteinsäureester auf die letzteren wurde eine Anzahl von Synthesen gesättigter Polycarbonsäuren bekannt. Der Chlorfumarsäureester ist ebenfalls befähigt, ähnlich dem Chlorbernsteinsäureester, in Reaction zu treten. Auf diese Weise entsteht eine Reihe ungesättigter mehrbasischer Fettsäureester, von welchen sich einige unter dem Einfluss von Natriumäthylat zu cyclischen, partiell hydrirten Verbindungen condensiren lassen.

#### Aethenyltricarbonsäureester und Chlorfumarsäureester.

48 g Aethenyltricarbonsäureester, in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst, wurden unter Kühlung mit einem Aequivalent Natriumäthylat versetzt, und sodann in einem dünnen Strahl 42 g Chlorfumarsäureester zugegossen. Unter bedeutender Erwärmung des Reaktionsgemisches tritt sofortige Abscheidung von Chlornatrium ein. Nachdem zur Vervollständigung der Umsetzung noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wird von der nun nahezu neutral reagirenden Flüssigkeit der grössere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Es scheidet sich hierbei ein schweres dunkelbraunes Oel ab. Dieses wird durch Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Aus dem klaren wässrigen Rückstand lässt sich durch Ansäuern und Ausäthern noch ein zweiter Syrup isoliren, welcher jedoch zum Unterschied vom Hauptproduct eine starke Eisenchloridreaction zeigt; auf diesen Körper soll weiter unten zurückgekommen werden. Das in

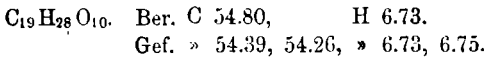
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 35, 349.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 307, 2887.

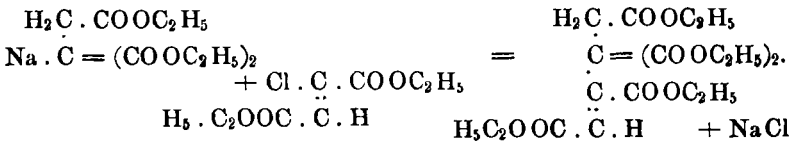
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 365.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 3761.

den ersten ätherischen Auszügen enthaltene Hauptreactionsproduct wird nach dem Verdampfen des Aethers aus dem Oelbad im Vacuum fractionirt. Von einem nicht sehr bedeutenden Vorlauf abgesehen, geht der grösste Theil zwischen 210 und 235° bei 13 mm Druck über. (Temp. des Bades 255°.) Durch nochmalige Destillation erhält man das Rohproduct innerhalb 10° (225—235°) als hellgelbes dickes Liquidum von schwach grünlicher Fluorescenz. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Chlorfumarsäureesters. Wenn auch durch öfteres Fractioniren die scheinbar ganz reine, constant zwischen 229 und 231° siedende Substanz erhalten wurde, ergaben die Analysen dennoch stets einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, der jedoch wohl durch die leichte Zersetzung des Körpers auch im Vacuum zu erklären ist.



Die Constitution des entstandenen Butylenpentacarbonyl-esters geht aus der Bildungsreaction hervor.



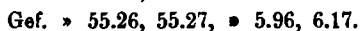
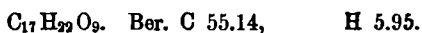
Der Körper ist ein stark lichtbrechendes, zähflüssiges Oel von neutraler Reaction, unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, dagegen leicht mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform etc. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Eine Reihe von Versuchen zur Verseifung des Butylenpentacarbonyl-esters mit wässrigem oder alkoholischem Kali, um die hierbei zu erwartende Butylentetracarbonylsäure zu isoliren, führten wegen der grossen Wasserlöslichkeit der letzteren und der hiermit verbundenen Schwierigkeit, sie ihren Lösungen durch Ausäthern zu entziehen, zu keinem günstigen Resultat. Am zweckmässigsten verseift man durch Kochen mit der äquivalenten Menge Barytlösung, Zerlegung des entstehenden Baryumsalzes mit Schwefelsäure etc. Es wurden auf diese Weise geringe Mengen einer vierbasischen Säure erhalten, welche aus ganz concentrirt-wässriger Lösung sich in Form eines krystallinisch erstarrenden Syrups abscheidet. Die Substanz schmilzt zwischen 173° und 176° und erzeugt mit Silber- und Blei-Salzen weisse Fällungen.

#### Einwirkung von Natriumäthylat auf Butylenpentacarbonyl-ester.

Wie schon oben angeführt, wurden durch Ansäuern und Ausäthern des zum Waschen des Butylenpentacarbonyl-esters ver-

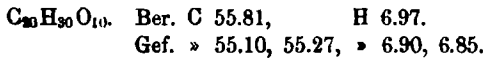
wandten Wassers geringe Mengen anderer Oele als Nebenproducte erhalten, welche sich von dem ersteren durch eine starke Eisenchloridreaction unterschieden. War einerseits die Wahrscheinlichkeit, dass diese durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorfumar-säureester entstanden, also eventuell Oxalessigesterderivate seien, nicht ausgeschlossen, so musste doch auch die Möglichkeit einer inneren Condensation des Butylenpentacarbonsäureesters unter dem Einfluss geringer Mengen überschüssigen Natriumäthylats in Betracht gezogen werden. Da die auf obige Weise erhaltenen Producte auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren und daher nicht rein erhältlich waren, wurde der Versuch direct auf synthetischen Butylenpentacarbonsäureester ausgedehnt. Alkoholfreies Natriumäthylat in absolut ätherischer Lösung reagirt nur sehr wenig, besser verläuft die Reaction beim Kochen des Esters mit ganz wasserfreiem, ein Aequivalent Natrium enthaltendem Alkohol und am glattesten unter Anwendung höherer Temperaturen, ähnlich der v. Baeyer'schen Phloroglucintricarbonsäureestersynthese. 5 g des Esters wurden mit 0.28 g granulirtem Natrium (1 Aeq.) und wenigen Tropfen absolutem Alkohol im Oelbad langsam erwärmt. Nachdem das Natrium in Lösung gegangen und der überschüssige Alkohol vertrieben, wurde die Temperatur des Bades auf 120° gesteigert, wobei eine weitere Reaction und Alkoholabspaltung bemerkbar wird. Mit der Temperatur höher zu gehen, ist nicht rathsam wegen sonst leicht eintretender Dunkelfärbung des Reactionsproductes. Nach einer halben Stunde, wenn keine neue Blasenbildung mehr bemerkbar ist, lässt man erkalten und löst das braungelbe glasartige Natronsalz in Wasser. Durch einmaliges Ausäthern entzieht man der wässrigen Lösung eventuell beigemengten unveränderten Butylenpentacarbonsäureester und isolirt sodann in der üblichen Weise durch Ansäuern etc. das Condensationsproduct. Dasselbe, ein äusserst dickflüssiger, dunkelgelber Syrup, siedet auch bei stark vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung. Der Körper wird daher behufs Reinigung zur Analyse am besten nochmals in wässrigem Natriumcarbonat, in welchem er sich löst, aufgenommen, von zurückbleibenden Schmierem abfiltrirt, wieder abgeschieden u. s. w. Mit Producten verschiedener Darstellung ausgeführte Analysen ergaben Werthe, welche die Formel  $C_{17}H_{22}O_9$  verlangen; es ist demnach aus einem Molekül Butylenpentacarbonsäureester ein Alkohol ausgetreten.



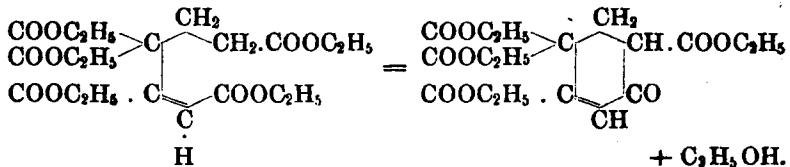
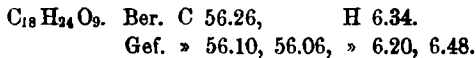
Structurell lässt sich der Vorgang am ungezwungensten unter Annahme eines Ringschlusses zwischen der einen endständigen Carbox-



und chemischen Eigenschaften und soll der Kürze halber nicht genauer beschrieben werden. Der Kohlenstoffgehalt wurde auch hier, wohl aus ähnlichen Gründen wie beim Butylenpentacarbonsäureester, stets etwas zu niedrig gefunden.



Wird der Ester der Einwirkung von Natriumäthylat bei 120° unterworfen, so findet auch hier ein Condensationsvorgang statt. Aus dem entstehenden Natriumsalz wurde ein dickflüssiger gelber Syrup von sauren Eigenschaften isolirt, dessen verdünnte alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine tief indigoblaue Färbung erzeugt. Die Analyse des Körpers stimmt auf die Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_9$ .



Ob beistehende Formulirungsweise dem Reactionsverlauf entspricht, müssen erst genauere Untersuchungen, welche überhaupt zur Begründung der nicht endgültig aufgestellten Constitutionsformeln weiter ausgeführt werden, ergeben.

## 8. E. Von ~~...~~: Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald).

Das Morphol<sup>1)</sup>,  $\text{C}_{14}\text{H}_8 \cdot (\text{OH})_2$ , dessen Monomethyläther durch Erhitzen des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid (diese Berichte 19, 794) in nahezu quantitativer Ausbeute<sup>2)</sup> zu erhalten ist, wurde bisher zum Phenanthren noch nicht in unzweifelhafte Beziehung gebracht. Zwar giebt das Methylmorphimethin, wie Knorr<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, bei der

<sup>1)</sup> Vgl. bezüglich der Bezeichnungweise der Spaltungskörper die I. Mittheilung (diese Berichte 30, 2439).

<sup>2)</sup> Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen  $\beta$ -Methylmorphimethins, Knorr, diese Berichte 22, 1114.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1148.