

technischen Verwertung des Betains lenken, von dem nach meiner ungefähren Schätzung in den Abfallprodukten der deutschen Zuckerindustrie allein jährlich Mengen von 80 000 dz ungenutzt verloren gehen.

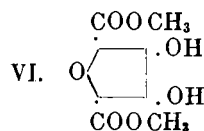
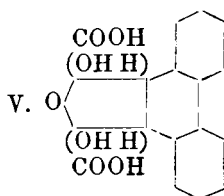
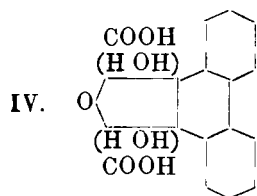
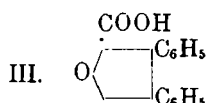
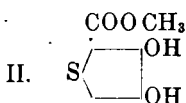
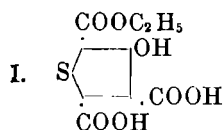
Breslau, Landwirtschaftl.-technologisches Institut der Universität.

305. O. Hinsberg: Über Thiophen- und Furan-Derivate.

(Eingegangen am 27. Juli 1912.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe ¹⁾, wirkt Thio-diglykolsäure-ester auf α -Dicarbonyl-Verbindungen bei Gegenwart von Natriumalkoholat unter Bildung von Thiophenderivaten ein.

Die befolgende Abhandlung bringt einige weitere Beispiele für diese Reaktionsweise durch Verwendung von Glyoxal und Oxomalonsäureester. Als faßbares Reaktionsprodukt entsteht im ersten Falle die bereits bekannte 2.5-Thiophen-dicarbonsäure, im zweiten der Monoäthylester einer 3-Oxy-thiophen-2.4.5-tricarbonsäure (I).



Ferner sind Verseifungsversuche mit dem in der oben zitierten Abhandlung beschriebenen Dioxy-thiophen-dicarbonsäure-methylester gemacht worden.

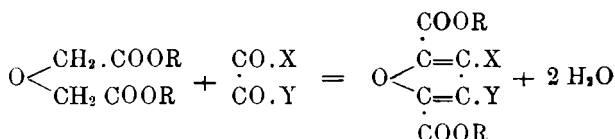
Der Ester läßt sich durch Mineralsäuren überhaupt nicht in glatter Weise verseifen; behandelt man ihn mit wenig Alkali, so entsteht durch Verseifung einer der beiden Carboxymethylgruppen und darauf folgende Abspaltung von Kohlensäure der 3.4-Dioxy-thiophen-monocarbonsäure-methylester (II). Beim weiteren Behandeln

¹⁾ B. 43, 902 [1910].

mit Alkali wird diese Verbindung zwar weiter verseift, das 3.4-Dioxy-thiophen — das Brenzcatechin der Thiophenreihe — konnte aber nicht isoliert werden, offenbar weil es durch Alkali rasch verändert wird.

Ganz analoge Resultate wurden bei Verwendung des Äthylesters der Dioxy-thiophen-dicarbonsäure erhalten.

Bringt man an Stelle von Thio-diglykolsäureester Diglykolsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat [mit α -Dicarbonyl-Verbindungen (Oxalsäureester, *o*-Diketone, *o*-Chinone) zusammen, so erhält man nach der allgemeinen Reaktion:



Derivate des Furans.

So entsteht bei Verwendung von Benzil als α -Dicarbonylverbindung durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 aus dem primären Reaktionsprodukt die 3.4-Diphenyl-furan-2-carbonsäure (III).

Bei Anwendung von Phenanthrenchinon entsteht nicht die zu erwartende Phenanthrofurandicarbonsäure, sondern ein Dihydrat dieser Säure von der Formel IV oder V.

Schließlich führte die Wechselwirkung von Diglykolsäuremethylester und Oxalsäureester zum 3.4-Dioxyfuran-dicarbonsäure-dimethylester (VI).

Ein weiterer Versuch, durch Einwirkung von Brenztraubensäureester auf Diglykolsäureester zum Oxy-methyl-furan-dicarbonsäureester resp. zur freien Dicarbonsäure zu gelangen, führte zu keinem positiven Resultat.

2.5 Thiophen-dicarbonsäure.

3 g Thio-diglykolsäure-äthylester werden mit 1.5 g amorphem Glyoxal erwärmt, bis nahezu vollständige Lösung eingetreten ist¹⁾. Man gießt die erkaltete Mischung in eine auf 5° abgekühlte Auflösung von 1.5 g Natrium in absolutem Äthylalkohol (ca. 30 ccm), aus welcher sich bei der niederen Temperatur ein Teil des Alkoholats in fester Form abgeschieden hat. Nachdem man durch Verrühren mit dem Glasstab für möglichst gute Mischung gesorgt hat, läßt man 5 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf gießt man die

¹⁾ Das verwendete Glyoxal, durch Zersetzen der Natriumbisulfit-Verbindung mit Schwefelsäure erhalten, enthielt noch anorganische Salze, welche nicht in Lösung gingen.

Reaktionsmasse in viel Wasser, verdampft die alkalische Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Alkohols und fällt die Thiophen-dicarbonsäure mit Salzsäure aus. Sie wird durch Auflösen in verdünnter Natronlauge, Kochen mit Tierkohle und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt und zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Monoäthylester der 3-Oxy-thiophen-2.4.5-tricarbonsäure (I).

4 g Thio-diglykolsäure-äthylester werden mit 3.5 g Oxomalonsäureester gemischt in eine mit Eis gekühlte Auflösung von 1.5 g Natrium in 30—40 ccm Äthylalkohol (aus welcher sich ein Teil des Alkoholats ausgeschieden hat) gegossen. Man rührt gut durch und läßt 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf gießt man den entstandenen, gelb gefärbten Brei in Wasser, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Chloroform aus.

Das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende, gelbliche, in Wasser schwer lösliche Öl ist wahrscheinlich der normale Ester der Oxy-thiophen-tricarbonsäure. Die Verbindung wurde indes, da sie sich nicht destillieren läßt, nicht weiter untersucht, sondern durch 2—3 Minuten langes Kochen mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge verseift. Dabei tritt vollständige Lösung unter vorübergehender Bildung eines schwer löslichen Natriumsalzes ein.

Nach dem Erkalten wird die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure in geringem Überschuß versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfällt, der sich bequem aus Wasser umkrystallisieren läßt. Er besteht aus dem Mononatriumsalz der oben angeführten Estersäure (I) von der Formel $C_9H_7O_7SNa + H_2O$.

Lange, farblose Nadeln, welche mäßig löslich in kaltem Wasser sind und sich bei ca. 260° unter Zersetzung schwarz färben.

Trägt man das Salz in warme verdünnte Schwefelsäure ein und schüttelt mit Chloroform aus, so nimmt dieses die freie Estersäure (I) auf. Sie krystallisiert aus Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, in farblosen kleinen Nadeln vom Schmp. 188°. Mit Eisenchlorid gibt sie eine kirschrote Färbung.

Bei der hier angeführten Formel der Estersäure ist die Äthylgruppe mit der in 2-Stellung befindlichen Carboxylgruppe verbunden. Diese Auffassung läßt sich durch die im Laufe der früheren Untersuchung gemachte Beobachtung¹⁾ begründen, daß die Carboxäthylgruppe, welche zwischen dem S-Atom und einer OH-Gruppe steht, besonders schwierig verseift wird.

¹⁾ B. 43, 905 [1910].

Die weitere Verseifung der Estersäure wird sehr wahrscheinlich zur 3-Oxy-thiophen-4.5-dicarbonssäure führen, sie ist aus Mangel an Material noch nicht durchgeführt worden.

0.1139 g Sbst. (im Exsiccator getr.): 0.149 g CO₂, 0.0306 g H₂O, 0.028 g Na₂SO₄. — 0.0821 g Sbst. (130°): 0.0051 g H₂O.

C₉H₇O₇SNa + H₂O. Ber. C 36.00, H 3.0, Na 7.67, H₂O 6.0.

Gef. » 35.67, » 2.98, » 7.97, » 6.21.

3.4-Dioxy-thiophen-carbonsäure-methylester (II).

2 g Dioxy-thiophen-dicarbonssäure-dimethylester werden in verdünnter alkoholischer Lösung mit 4 Mol. NaOH (aus Natrium dargestellt) bis zum Verschwinden des zunächst in der Kälte ausfallenden gelben Natriumsalzes gekocht. Sodann wird mit Salzsäure und Kochsalz versetzt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieses nimmt den durch Verseifung einer Carboxymethyl-Gruppe unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxyl-Gruppe entstandenen Methylester der Dioxy-thiophen-monocarbonssäure auf. Der Ester läßt sich durch Krystallisation aus wenig Wasser leicht rein erhalten: Körnige Krystalle von aromatischem Geruch. Schmp. 108°¹⁾. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt etwa 1 g.

0.0476 g Sbst. (im Exsiccator getr.): 0.0626 g BaSO₄.

C₈H₆O₄S. Ber. S 18.38. Gef. S 18.07.

Der auf analoge Weise hergestellte Dioxy-thiophen-carbonsäure-äthylester zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie die homologe Verbindung. Schmp. 76—78°.

3.4-Dioxy-furan-2.5-dicarbonssäure-methylester (VI).

3 g Diglykolsäure-methylester werden, mit dem gleichen Gewicht Oxalsäure-diäthylester vermischt, in eine Auflösung von 1.5 g Natrium in 20—30 ccm Methylalkohol eingegossen. Man läßt das Gemisch 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen und bringt den entstandenen gelblichen Krystallbrei dann in viel Wasser. Durch Übersättigen mit Salzsäure wird der Dioxy-furan-dicarbonssäureester ausgefällt.

Er krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 220°, welche leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Chloroform sind. Das Natriumsalz ist schwach gelblich gefärbt.

¹⁾ Ich gebe den Schmelzpunkt mit Vorbehalt; die ganz reine Verbindung schmilzt vielleicht etwas höher.

Die wäßrige Lösung des Esters färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett, auf nachfolgenden Zusatz von Soda rotgelb.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren ist der Ester beständig; ammoniakalische Silberlösung wird erst beim längeren Kochen reduziert.

Der Äthylester der Dioxy-furan-dicarbonssäure ist bereits vor einigen Jahren von T. B. Johnson und Johns¹⁾ auf ähnliche Weise dargestellt worden; die Verfasser haben die Eisenchloridreaktion der Verbindung übersehen und fassen sie daher irrtümlich als Diketoverbindung auf.

0.100 g Sbst.: 0.1646 g CO₂, 0.0349 g H₂O.

C₈H₈O₇. Ber. C 44.45, H 3.7.

Gef. > 44.88, > 3.87.

3.4-Diphenyl-furan-2-carbonsäure (III).

Eine Auflösung von 4 g Benzil in wenig Methylalkohol wird mit 3 g Diglykolsäure-methylester und hierauf mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol versetzt. Man gießt die Mischung nach 6 Tagen in Wasser, dampft auf ein kleines Volumen ein, filtriert vom Ungelösten ab und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Die so dargestellte Monocarbonssäure des Diphenyl-furans krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 231° schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim schwachen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure treten Gelbfärbung und grüne Fluorescenz auf. Die Carbonssäure destilliert beim raschen Erhitzen zum Teil unzersetzt, ein anderer Teil geht in eine alkali-unlösliche Substanz (Diphenyl-furan?) über.

0.1348 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3835 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 77.28, H 4.55.

Gef. > 77.59, > 4.76.

Dihydrat der Phenanthro-furan-dicarbonssäure (IV oder V).

3 g Diglykolsäure-methylester werden zusammen mit 4 g Phenanthrenchinon in wenig warmem Benzol aufgelöst. Zu der abgekühlten Mischung fügt man eine Auflösung von 1.5 g Natrium in 20—30 ccm Methylalkohol und läßt sodann 6 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen.

¹⁾ Am. 31, 290 [1906]. Ich erhielt von der Abhandlung erst nach Publikation meiner Arbeit über synthetische Versuche mit Thio-diglykolsäure-ester (B. 43, 901 [1910]) und nach Vollendung des oben angeführten Versuchs durch eine direkte Zusendung Hr. T. B. Johnsons Kenntnis.

Hierauf gießt man in viel Wasser und verdampft auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Benzols. Nachdem die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit durch Filtration von unverbrauchtem Phenanthrenchinon und anderen Produkten befreit ist, fällt Salzsäure das Hauptreaktionsprodukt, das Dihydrat der Phenanthrofurandicarbonsäure, als dickes, alsbald erstarrendes Öl aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig wird die Verbindung leicht in analysenreine Form gebracht. Man erhält sie aus Alkohol in gut ausgebildeten Prismen, die sich bei 280° unter Dunkelfärbung zersetzen. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol und starker Essigsäure ziemlich schwer löslich. Beim schwachen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man unter Gasentwicklung eine rotbraune Lösung.

Die Verbindung erleidet bei 130° keinen Gewichtsverlust; es ist daher anzunehmen, daß die beiden Moleküle Wasser chemisch gebunden sind, wie dies durch die Formeln IV und V ausgedrückt ist.

0.1411 g Subst. (bei 90° getr.): 0.3262 g CO₂, 0.058 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₇. Ber. C 63.16, H 4.09.

Gef. » 63.05, » 4.56.

Freiburg i. B.

306. Hans von Halban und Alexander Kirsch: Vorlesungsversuche über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

(Eingegangen am 22. Juli 1912.)

Die Zahl der Reaktionen, welche sich zu kinetischen Vorlesungsversuchen eignen, ist gering, und speziell zur Demonstration des Einflusses des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit scheint sich keine der bisher untersuchten Reaktionen zu eignen, sei es, daß sich das Fortschreiten der Reaktion nicht gut sichtbar machen läßt, daß der Einfluß des Lösungsmittels nicht auffällig genug ist, oder daß die Geschwindigkeiten nicht in dem passenden Bereich liegen.

Der Zerfall der Xanthogensäure, dessen Kinetik wir in verschiedenen Lösungsmitteln eingehend untersucht haben, scheint nun alle Anforderungen zu erfüllen. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit ist hier größer als bei allen bisher untersuchten Reaktionen, das Verhältnis der Geschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln erreicht fast eine Million¹⁾. Zur qualitativen Verfol-

¹⁾ Daß die Haltbarkeit der Lösungen von Xanthogensäure je nach dem Lösungsmittel sehr verschieden ist, hat kürzlich auch A. Hantzsch bei Absorptionsmessungen beobachtet, vergl. Z. El. Ch. 18, 475 [1912].