

mit verd. Sodalösung von alkali-löslichen Stoffen befreit und nach dem Trocknen dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei er in Form gelber, gut ausgebildeter, feiner Nadeln erhalten werden konnte. Er beginnt bei 330° dunkel zu werden und verkohlt zwischen 356 und 359° unter Zusammensintern. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, Benzol, Ligroin, schwer löslich in heißem Eisessig, Tetralin, löslich in heißem Nitrobenzol und Pyridin. Die Ausbeute betrug 25–30% der angewandten *m*-[Cinnamoyl-amino]-*p*-toluylsäure.

4.750, 4.775 mg Sbst.: 13.67, 13.62 mg CO₂, 1.82, 1.75 mg H₂O. — 2.687 mg Sbst.: 0.1254 ccm N (19°, 756 mm).

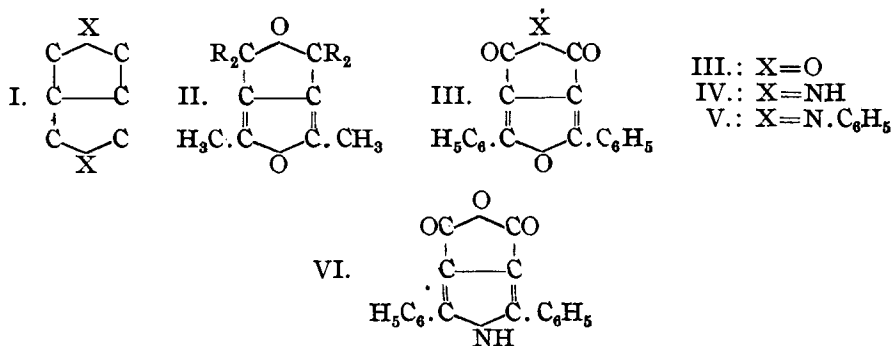
C₁₇H₁₁O₂N. Ber. C 78.1, H 4.2, N 5.4. Gef. C 78.31, 77.82, H 4.27, 4.10, N 5.44.

380. Reinhard Seka: Zur Kenntnis heterocyclischer Ringsysteme. (II. Mitteilung.)

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 11. Juli 1925.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde mit den Bemühungen zur Synthese doppelt-bicyclischer Ringsysteme der Konstitution I, die den Grundgedanken dieser Untersuchungen bildeten, der Erfolg erzielt, daß bei der Behandlung mit Grignardschen Lösungen aromatischer und aliphatischer Natur, der Ringschluß, den weder die freie Carbopyrotritorsäure noch auch ihr Dianilid gaben, leicht bewerkstelligt werden konnte (II). Bei den phenyl-substituierten Furan-Derivaten liegen die Verhältnisse ganz anders. Die 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure²⁾ geht, wie Perkin zeigen konnte, durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid leicht in das 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure-anhydrid (III) über. Durch Umsetzung mit Harnstoff und Thio-carbanilid konnte nun das Imid (IV) bzw. das *N*-Phenyl-imid (V) der 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure gewonnen werden, Stoffe, die als Vertreter einer Vereinigung eines Furan-Ringes mit einem hydrierten Pyrrol-Ringe angesprochen werden können.



Im Anschlusse an diese Ergebnisse wurde der 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-diäthylester³⁾ in seinem Verhalten gegen Ringschluß-Reagenzien näher untersucht. Aus dem Ester konnte durch Verseifung mit

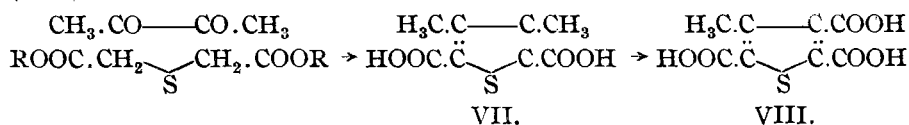
¹⁾ B. 57, 1961 [1924].

²⁾ B. 17, 61 [1884].

³⁾ A. 293, 76 [1896].

alkoholischem Kali die freie 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure dargestellt werden, deren Farbenreaktionen bei der Behandlung mit Schwefelsäure wie auch mit Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid hervorgehoben zu werden verdienen. Wurde die freie 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure mit Essigsäure-anhydrid unter schonenden Bedingungen behandelt, so konnte, wenn auch nicht in sehr guter Ausbeute, ein in schön ausgebildeten Nadeln krystallisierender Körper gewonnen werden, der seiner Zusammensetzung nach das Anhydrid der 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure (VI) war, ein Körper, der als Vertreter der Verbindung eines Pyrrol-Ringes mit einem tetrahydrierten Furan-Ringe angesehen werden kann.

Im Anschlusse an diese Untersuchungen seien hier noch einige präparative Vorarbeiten erwähnt, die in der Thiophen-Reihe zur Untersuchung ähnlicher Fragestellungen unternommen wurden. Unter Anwendung der Hinsbergschen Methode⁴⁾ konnte die Kondensation von Thiodiglykolsäure-diäthylester und Diacetyl zur 3.4-Dimethyl-thiophen-2.5-dicarbonsäure (VII) durchgeführt werden, einem Körper, der analog der Therephthalsäure gebaut, seine Carboxylgruppen derart fest am Thiophen-Ring verankert hat, daß der Weg, durch Carboxyl-Abspaltung über das Dimethyl-thiophen zur Thiophen-3.4-dicarbonsäure zu gelangen, leider verschlossen schien. Durch Permanganat in alkalischer Lösung konnte neben viel unverändertem Ausgangsmaterial ein Körper isoliert werden, der seiner Zusammensetzung nach die 4-Methyl-thiophen-2.3.5-tricarbonsäure (VIII) war.



Beschreibung der Versuche.

2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure-imid.

1.4 g 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure-anhydrid⁵⁾ wurden mit 1.4 g Harnstoff innig verrieben, das Gemisch in einem Reagensglas $\frac{1}{2}$ Stde. auf Temperaturen zwischen 190° und 230° gebracht, wobei Schmelzen Braunfärbung, Ammoniak-Entwicklung und schließliches Festwerden der Reaktionsmasse erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol ausgelaut und schließlich aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Der Körper fällt in wohl ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen aus. Er ist leicht löslich in heißem Amylalkohol, Chloroform, Essigester, Aceton, Pyridin und Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit gelbgrüner Farbe und grünstichiger Fluorescenz auf; beim Verdünnen mit Wasser fällt der Körper wieder unverändert aus. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° zeigte er den Schmelzpunkt 304° bis 304.5°.

6.25 mg Sbst.: 17.05 mg CO₂, 2.04 mg H₂O. — 5.20 mg Sbst.: 0.2205 ccn N (24°, 747 mm).

C₁₆H₁₁O₃N. Ber. C 74.46, H 3.65, N 4.82. Gef. C 74.43, H 3.82, N 4.79.

⁴⁾ B. 43, 903 [1910].

⁵⁾ A. 293, 74 [1896]; Soc. 49, 166 [1886]; B. 17, 61 [1885].

2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure-phenylimid.

1.4 g 2.5-Diphenyl-furan-3.4-dicarbonsäure-anhydrid wurden mit 1.4 g Thio carbanilid innig vermengt und in einem Reagensglas 1 Stde. auf Temperaturen zwischen 230° und 240° erhitzt. Dabei schmolz das Gemisch, ein Teil destillierte in die Höhe, schließlich trat unter Gelbfärbung, Blasenwerfen und Aufschäumen eine Reaktion ein, die, als die Temperatur auf 210° gemäßigt wurde, zur vollständigen Erstarrung des Reaktionsproduktes führte. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt zuerst mit Alkohol ausgekocht, der zurückbleibende Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Er fiel dabei in wohlausgebildeten, gelben Nadeln aus, die nach dem Trocknen im Vakuum den Schmp. 279—280° zeigten. Der Körper ist unlöslich in Ligroin, leicht löslich in heißem Essigester, Alkohol, Aceton und Äther. Die Lösung in Alkohol und Amylalkohol fluoresciert tiefviolett. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

6.44 mg Sbst.: 18.54 mg CO₂, 2.34 mg H₂O. — 5.88 mg Sbst.: 0.2077 ccm N (17°, 746 mm).

C₂₄H₁₈O₃N. Ber. C 78.80, H 4.14, N 3.82. Gef. C 78.54, H 4.07, N 4.08.

2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure.

Die Verseifung des 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-diäthylesters⁶⁾ erfolgte unter Anwendung von alkoholischem Kali. Am besten erwies sich die Anwendung von 4—5 Mol. Kaliumhydroxyd, aufgelöst in der entsprechenden Menge starken Alkohols auf 1 Mol. des zu verseifenden Esters. Nach 3 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol durch vorsichtiges Einengen verjagt, vom Unverseifbaren filtriert und durch Ausfällung mit verd. Schwefelsäure die 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure gewonnen, die nach wiederholtem Umfällen und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol und Trocknen im Vakuum folgende Schmelzpunkts-Eigenschaften zeigte: Sie schmolz bei 98°, zwischen 120° und 130° trat heftige Gasentwicklung auf, ebenso zwischen 175° und 200°, diesmal unter teilweiser Verkohlung der Substanz. Die Ausbeute betrug 0.9 g bei 1 g angewandtem Ester; 0.1 g nicht mehr verseifbare Substanz konnte zurückgewonnen werden, von der weiter unten die Rede sein wird.

6.55 mg Sbst.: 16.93 mg CO₂, 2.59 mg H₂O. 3.09 mg Sbst.: 0.122 ccm N (23°, 744 mm).

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 70.33, H 4.26, N 4.56. Gef. C 70.51, H 4.59, N 4.44.

Die freie 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure zeigte noch folgende Farbreaktionen: In Essigsäure-anhydrid aufgelöst, ergab sie farblose Lösung mit intensiver blauvioletter Fluorescenz; beim Auflösen in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid resultierte durch einige Übergangsfarben eine tief-smaragdgrüne Lösung mit dunkelroter Fluorescenz; bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser bleibt die Lösung klar, färbt sich aber kornblumenblau. Bei stärkerer Verdünnung mit Wasser fällt ein Körper in blauen Flocken aus, der sich in Chloroform mit kornblumenblauer Farbe auflöst. Beim Behandeln mit Alkalien schlägt die Farbe in Rosarot um. Besonders gut lassen sich diese Farbenercheinungen dann studieren, wenn man den Körper in Chloroform löst, mit Essigsäure-anhydrid mischt und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet.

⁶⁾ A. 298, 167 [1896].

Das Ammoniumsalz der 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure gab mit Silbernitrat-Lösung die Ausscheidung eines flockigen weißen Silbersalzes, mit Kupfersulfat die eines hellgrünen Kupfersalzes.

Die gesamten Rückstände der Verseifungsversuche wurden, als sie bei einem neuerlichen Versuch, sie zu verseifen, unverändert aus der Reaktion gewonnen werden konnten, aus Alkohol wiederholt umkristallisiert und erwiesen sich dann durch Schmelzpunkt und Analyse als 2.5-Diphenyl-pyrrol⁷⁾.

6.36 mg Sbst.: 20.49 mg CO₂, 3.32 mg H₂O. — 4.36 mg Sbst.: 0.2479 ccm N (16°, 739 mm).

C₁₈H₁₃N. Ber. C 87.70, H 5.94, N 6.40. Gef. C 87.89, H 5.84, N 6.53.

2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure-anhydrid.

0.3 g 2.5-Diphenyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäure wurden in einem Reagensglas mit 7 ccm Essigsäure-anhydrid unter Feuchtigkeitsabschluß 11 Stdn. auf Temperaturen zwischen 48° und 50° erwärmt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich dabei dunkelbraunrot. Von geringen dunklen Niederschlägen, die sich im Verlaufe des Erwärmens abgeschieden hatten, wurde abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedunstet, wobei in sehr geringer Menge dunkelgefärbte Stoffe sich abscheiden. Das Hauptprodukt der Reaktion waren aber schwach gelblich gefärbte, gut ausgebildete Nadeln, die zweimal in Essigsäure-anhydrid aufgelöst und nach dem Verdunsten des Essigsäure-anhydrids im Vakuum-Exsiccator neuerdings zur Abscheidung gebracht werden konnten. Sie wurden nun abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen, im Vakuum bei 100° getrocknet und zeigten den Schmp. 268° unter Dunkel-färbung, Gasentwicklung und Zersetzung. Sie sind löslich in Aceton, Eisessig, Essigsäure-anhydrid mit intensiv blavioletter Fluorescenz, unlöslich in Chloroform, Ligroin, Petroläther und Äther.

6.08, 6.08 mg Sbst.: 16.60, 16.65 mg CO₂, 1.92, 2.28 mg H₂O. — 3.78 mg Sbst.: 0.162 ccm N (26°, 751 mm).

C₁₈H₁₁O₃N. Ber. C 74.74, H 3.83, N 4.82. Gef. C 74.35, 74.71, H 3.53, 4.10, N 4.62.

3.4-Dimethyl-thiophen-2.5-dicarbonsäure.

Je 1.5 g Natrium wurden in einem kleinen Kölbchen in 30 ccm absol. Alkohol gelöst und unter guter Kühlung zu dem beim Erkalten abgeschiedenen Natriumäthylat ein Gemisch von 3 g Thiodiglykolsäure-diäthylester⁸⁾ und 2 g Diacetyl zugesetzt. Das tiefdunkelbraun gefärbte Reaktionsgemisch wurde nun 5 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde nun eine Anzahl solcher zur Kondensation angesetzter Kolben-Inhalte miteinander vereinigt; sie wurden in eine reichliche Menge Wasser geschüttet, durch Erhitzen im Wasserbad von überschüssigem Alkohol und Diacetyl befreit und nach dem Abkühlen mit verd. Salzsäure angesäuert, was die Abscheidung eines tiefdunkelbraun gefärbten Niederschlages zur Folge hatte, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Zur Reinigung wurde dieser Körper mit Eisessig ausgekocht, wobei der Hauptanteil der

⁷⁾ B. 21, 3061 [1888]: Schmp. 143.5°.

⁸⁾ B. 27, 3059 [1894]; A. 140, 226 [1866], 146, 155 [1868]. Die Veresterung der Thiodiglykolsäure wurde mit absol. Alkohol in Anwesenheit konz. Schwefelsäure durchgeführt. 17 g Thiodiglykolsäure ergaben 14 g des bei 259—260° übergehenden Thiodiglykolsäure-diäthylestres.

dunklen Verunreinigungen in Lösung ging, während ein wesentlich helleres Produkt ungelöst zurückblieb. Dieser Körper wurde nun in Natriumcarbonat-Lösung aufgenommen und durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle ganz von den dunklen Verunreinigungen befreit, worauf beim Versetzen mit verd. Salzsäure die 3,4-Dimethyl-thiophen-2,5-dicarbonsäure als weißes, körniges Pulver zur Abscheidung gebracht werden konnte. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° zeigte sie den Schmp. 327–328° unter Verkohlung und Gasentwicklung.

Die Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure gab mit Silbernitrat-Lösung die Abscheidung eines amorphen Silbersalzes, mit Bariumchlorid-Lösung ein sehr feinkörniges Bariumsalz und mit Kupfersulfat-Lösung ein grünes Kupfersalz.

6.805, 6.48 mg Stbst.: 11.96, 11.43 mg CO₂, 2.12, 2.22 mg H₂O. — 8.36, 10.28 mg Stbst. verbrauchten 6, 7.25 ccm n/10-KOH.
C₈H₈O₄S. Ber. C 48.00, H 4.03, S 16.03. Gef. C 47.95, 48.12, H 3.46, 3.83, S 16.44, 16.15.

Oxydation der 3,4-Dimethyl-thiophen-2,5-dicarbonsäure.

Die 3,4-Dimethyl-thiophen-2,5-dicarbonsäure wurde in alkalischer Permanganat-Lösung wiederholt Oxydationsversuchen unterworfen; aber obgleich Konzentrationen wie Mengen der in Reaktion tretenden Stoffe vielfach abgeändert wurden, konnte doch immer nur dasselbe Bild der Reaktion gewonnen werden. 0.5 g 4,3-Dimethyl-thiophen-2,5-dicarbonsäure wurden in 10 ccm einer 10-proz. Kalilauge aufgenommen, die Lösung mit einer Lösung von 0.79 g Kaliumpermanganat in 120 ccm Wasser vereinigt und eine Woche bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei bald Farbumschlag und Abscheidung von Braunstein beobachtet werden konnte. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vom Braunstein abfiltriert, auf ein kleines Volum eingengt, abkühlen gelassen und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und im Vakuum bei 100° getrocknet wurde. Er zeigte den Schmp. 328° (unt. Zers.). Die Analyse erweist ihn als unverändertes Ausgangsmaterial.

6.74 mg Stbst.: 11.79 mg CO₂, 2.47 mg H₂O.

C₈H₈O₄S. Ber. C 48.00, H 4.03. Gef. C 47.72, H 4.13.

Das saure Filtrat der 3,4-Dimethyl-thiophen-2,5-dicarbonsäure wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung verbleibende farblose Rückstand zeigte nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° den Schmp. 258° unter Verkohlung, Zersetzung und heftiger Gasentwicklung.

6.535, 6.26 mg Stbst.: 10.08, 9.60 mg CO₂, 1.37, 1.53 mg H₂O. — 6.67, 8.56 mg Stbst. verbrauchen 4.10, 5.25 ccm n/10-KOH.
C₈H₈O₄S. Ber. C 41.78, H 2.63, S 13.85. Gef. C 42.08, 41.84, H 2.34, 2.73, S 14.08, 14.17.