

wurden noch dreimal aus Benzin umkrystallisiert, durch Nachwaschen mit etwas Äther liess sich eine gelbe Verunreinigung entfernen. Es wurden so aus 8 g rohem Deca-tetraenal mit 2 g Aluminiumisopropylat schliesslich ca. 0,2 g rein weisse Krystalle gewonnen, die bei 122—124° korr. schmolzen. Sie liessen sich im Hochvakuum bei ca. 115° Aussentemperatur sublimieren, wobei jedoch wieder eine ganz leichte Gelbfärbung auftrat.

2,160 mg Subst. gaben 6,28 mg CO₂ und 1,845 mg H₂O

C₁₀H₁₄O Ber. C 79,94 H 9,42%

Gef. „ 79,30 „ 9,56%

Die Probe war offenbar schon ein wenig anoxydiert.

Der Hydrierungsversuch zur Festlegung der Konstitution soll mit neuem Material nachgeholt werden, ebenso eine Reduktion des krystallisierten Deca-tetraenals.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren A. Brack und K. Meyer ausgeführt, denen der beste Dank ausgesprochen sei.

Zürich, Institut für allgemeine Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

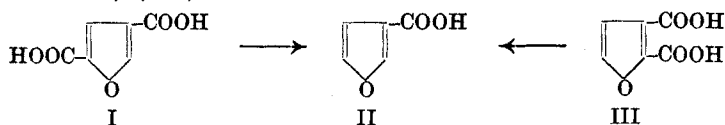
Über Furan-β-carbonsäure

von T. Reichstein und H. Zschokke.

(14. I. 32.)

In der Wurzelrinde der Pfaffenhütchen (*Evonymus Atropurpureus*¹⁾), sowie in den Wurzeln der Feuerbohne (*Phaseolus multiflorus* Lmk²⁾). ist eine Säure aufgefunden worden, der nach ihren Reaktionen die Formel II der Furan-β-carbonsäure zugeschrieben wurde, ohne dass eigentlich ein schlüssiger Beweis für diese Annahme beigebracht worden wäre.

Wir fanden letzthin³⁾, dass sich im Falle der 4-Methylfuran-2,3-dicarbonsäure die α-ständige Carboxylgruppe viel leichter als die β-ständige aus dem Furankern abspalten lässt. Sollte dieses Verhalten den Furanpolycarbonsäuren allgemein eigen sein, so müsste sich die Furan-β-carbonsäure durch partielle Decarboxylierung sowohl aus Furan-2,4-dicarbonsäure⁴⁾ (I) als auch aus der 2,3-Säure⁵⁾ (III) bereiten lassen.



¹⁾ Rogerson, Soc. 101, 1044 (1912).

³⁾ Helv. 14, 1275 (1931).

²⁾ Power und Salway, C. 1913, I, 1931.

⁴⁾ Feist, B. 34, 1993 (1901).

⁵⁾ Asahina und S. Kuwada, C. 1922, III, 914; 1924, II, 1694.

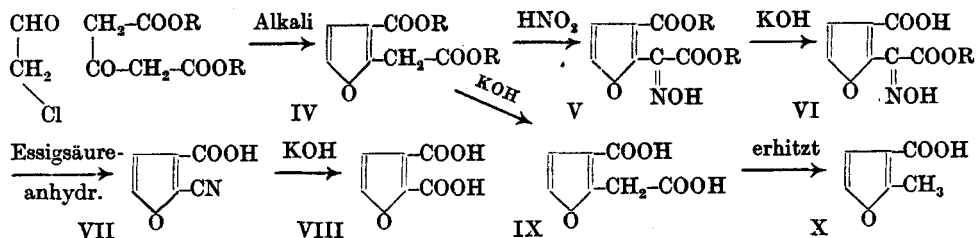
Dies ist nun in der Tat der Fall. Die 2,4-Säure ist zwar gegen Hitze allein sehr beständig und lässt sich wenigstens in kleinen Mengen unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren, erhitzt man sie jedoch vorsichtig mit Chinolin und Kupferpulver¹⁾, so lässt sich die partielle Decarboxylierung leicht ausführen, wenn man die Reaktion unterbricht, sobald 1 Mol Kohlendioxyd abgespalten ist. — Die 2,3-Säure gibt schon leichter 1 Mol Kohlendioxyd ab; es genügt einfache Destillation unter Atmosphärendruck oder kurzes Erhitzen auf 250° ohne weiteren Zusatz.

In beiden Fällen entsteht dieselbe Säure vom Smp. 121°, die auch mit dem Naturprodukt identisch ist, welches wir uns zum Vergleich aus Pfaffenhütchen-Wurzelrinde bereitet haben. Da hier nur entweder die Furan- α -carbonsäure oder die Furan- β -carbonsäure entstehen kann und die α -Säure ganz abweichende Eigenschaften besitzt, dürfte die Formel sicher sein. Die Vermutung der früheren Forscher hat sich somit als richtig erwiesen.

Die Furan- β -carbonsäure ist schwächer sauer als Brenzschleimsäure und in Wasser viel schwerer löslich als diese. Sie krystallisiert daraus in farblosen Nadeln. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid keine Fällung von komplexen Eisensalz, wie die bisher bekannten Furan- α -carbonsäuren.

Die benötigte Furan-2,3-dicarbonsäure (III), welche von *Asahina*²⁾ durch indirekte Oxydation der 2-Methylfuran-3-carbonsäure von *E. Benary*³⁾ sowie auch von 3-Methylfuran-2-carbonsäure (Elsholtziasäure) erhalten worden war, stellten wir uns auf einem neuen Wege her, in Anlehnung an die kürzlich beschriebene⁴⁾ Bereitung der 4-Methylfuran-2,3-dicarbonsäure.

Zunächst wurden molekulare Mengen Acetondicarbonester und α, β -Dichloräther mit Hilfe von verdünntem Alkali oder verdünntem Ammoniak kondensiert. Dieser Furanringschluss stellt eine Kombination der Verfahren von *Feist*⁵⁾ und *Benary*³⁾ dar; der α, β -Dichloräther zerfällt dabei in Chloracetaldehyd, der sofort in Reaktion tritt. Die Verwendung von Alkali bei dieser Reaktion an Stelle von Ammoniak ist kürzlich von *H. Gilman* und *Rob. Burtner*⁶⁾ für ähnliche Fälle erwähnt worden.



¹⁾ *Shepard, Winslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).*

²⁾ *C. 1922, III, 914.*

³⁾ *B. 44, 459 (1911).*

⁴⁾ *Helv. 14, 1270 (1931).*

⁵⁾ *B. 35, 1548 (1902).*

⁶⁾ *C. 1931, II, 3209.*

Dass der so erhaltene Dicarbonester tatsächlich die Struktur IV besitzt, konnte leicht gezeigt werden. Die daraus durch Verseifung erhältliche Dicarbonsäure IX gibt nämlich beim Erhitzen leicht ein Mol Kohlendioxyd ab und geht dabei in eine Monocarbonsäure über, die sich mit der 2-Methylfuran-3-carbonsäure (X) von *Benary* als identisch erwies.

Leider verläuft diese erste Stufe des Furanringschlusses mit ziemlich schlechter Ausbeute, so dass auch dieser Weg zur Furan-2,3-dicarbonsäure nicht sehr ergiebig ist. Die weiteren Umsetzungen, die recht glatt verlaufen, sind aus den Formeln ersichtlich. Es wurde keine der Zwischenstufen V—VII rein abgeschieden. Die erhaltene 2,3-Dicarbonsäure erwies sich als identisch mit einer nach *Asahina* aus 2-Methylfuran-3-carbonsäure erhaltenen Probe.

Experimenteller Teil.

Furan-3-carbonsäure-2-essigsäure-diäthylester (Formel IV).

Bei Anwendung von verdünntem Ammoniak erwies sich folgende Arbeitsweise noch am vorteilhaftesten:

160 g Acetondicarbonester¹⁾ und 160 g α, β -Dichloräther²⁾ (= 25 % Überschuss) wurden mit 160 g Äther gelöst und unter guter Kühlung und energischem Turbinieren 80 g Ammoniak = 600 cm³ 15-proz. Lösung zugetropft. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur innen nie über +5° stieg. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch 1 Stunde unter Eiskühlung gerührt, im Scheidetrichter mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und diese Auszüge so oft mit verdünnter Natronlauge und Eis gewaschen, bis sich diese nicht mehr stark rot färbte; dann wurde noch mit etwas verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging der Ester bei ca. 100—140° unter 0,6 mm Druck über, wegen beträchtlichen Kolbenrückstandes musste das Ölbad bis über 200° erhitzt werden. Das Destillat wurde nochmals in Äther gelöst und erneut mit verdünnter Natronlauge bei ständiger Gegenwart von feinem Eis gründlich ausgewaschen. Die Fraktionierung im Spiralkolben gab 19 g praktisch reinen Ester vom Sdp. 86—90° unter 0,2 mm, entsprechend 10,6% der Theorie, berechnet auf Acetondicarbonester. Es ist ein farbloses Öl.

¹⁾ Organic syntheses.

²⁾ Nach *B. E. Wildmann*, Am. Soc. **41**, 1122 (1919). Es wurde noch etwas stärker chloriert als angegeben, nämlich bis zum spez. Gew. 1. Aus 800 g absolutem Äther wurden 541 g mit grosser Kolonne rein ausfraktionierter Dichloräther gewonnen, Sdp. 47 mm 62—63°.

4,130 mg Subst. gaben 8,715 mg CO ₂ und 2,45 mg H ₂ O ¹⁾			
4,983 mg Subst. gaben 10,394 mg AgJ (Zeisel).			
C ₁₁ H ₁₄ O ₅	Ber. C 58,38	H 6,24	OC ₂ H ₅ 39,95%
	Gef. „ 57,55	„ 6,88	„ 40,02%

Vorteilhafter erhält man den Ester, wenn statt Ammoniak verdünnte Natronlauge genommen wird; man verfährt sonst genau wie oben. Die Ausbeute betrug bei einem Versuch mit 20 g 18,1% der Theorie, auf Acetondicarbonester berechnet; auch ist die Aufarbeitung angenehmer, da weniger Nebenprodukte gebildet werden.

Furan-3-carbonsäure-2-essigsäure (Formel IX).

Durch kurzes Kochen des obigen Esters mit überschüssiger Kalilauge in verdünntem Alkohol, Abdestillieren des letzteren und Ausfällen mit Salzsäure. Zur Analyse wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, in welchem die Säure leicht löslich ist. Farbloses Krystallpulver, Smp. korr. 217—218°, Zersetzung. Im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

4,020 mg Subst. gaben 7,22 mg CO ₂ und 1,33 mg H ₂ O			
C ₇ H ₆ O ₅	Ber. C 49,40	H 3,56%	
	Gef. „ 48,98	„ 3,70%	

Wird die Säure kurze Zeit auf ca. 230° erhitzt, bis zum Aufhören der Kohlendioxydabspaltung, so wird 2-Methylfuran-3-carbonsäure erhalten. Nach Sublimation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Benzin Smp. korr. 101—102°. Säure nach Benary und Mischprobe genau gleich.

Oxim des 3-Carbäthoxy-furyl-2-glyoxylsäure-äthylesters (Formel V).

Die Herstellung dieses Oximinoesters entsprach derjenigen des kürzlich beschriebenen höheren Homologen²⁾. Auf trockenes, aus 2 g Natrium hergestelltes Natriumäthylat wurde eine Lösung von 19 g des Dicarbonesters (IV) und 6,5 g Äthylnitrit in 100 cm³ absoluten Äther gegeben und unter Feuchtigkeitsausschluss und öfterem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es hatte sich ein dicker Brei von gelblichem Natriumsalz abgeschieden. Nach kurzem Kochen unter Rückfluss, um das Salz besser filtrierbar zu machen, wurde gut gekühlt und abgesaugt. Das Salz wurde mit absoluten Äther gut ausgewaschen, noch ätherfeucht in Eiswasser eingetragen und der freie Oximinoester sofort durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom freigemacht. Er wurde mit Äther gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Der Rückstand der Ätherlösung, eine honiggelbe zähflüssige Masse, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ausbeute 10 g.

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden von den Herren M. Furter und A. Brack ausgeführt.

²⁾ Helv. 14, 1270 (1931). Vgl. auch I. J. Rinkes, R. 50, 1127 (1931).

Furan-2,3-dicarbonssäure.

Ohne obigen Ester weiter zu reinigen, wurde er durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen mit überschüssiger wässriger Kalilauge verseift und der entstandene Alkohol im Vakuum weggekocht. Hierauf wurde Salzsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion sowie 5 g Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben und während 5 Stunden unter Rückfluss im Ölbad erhitzt, worauf keine Kohlendioxydentwicklung mehr beobachtet werden konnte. (Wie sich später herausstellte, war die Reaktion noch unvollständig. Der Körper spaltet das Kohlendioxyd offenbar schwerer ab als das höhere Homologe; es hätte am besten gleich extrahiert und mit Essigsäure-anhydrid erhitzt werden können.) Die hellbraun gefärbte Flüssigkeit wurde nun erschöpfend mit Äther extrahiert.

Der Extrakt, das vermeintliche Nitril VII, eine feste bräunliche Krystallmasse, wurde mit überschüssiger wässriger Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung unter Rückfluss gekocht, hierauf stark angesäuert und im Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert.

Der erhaltene Extrakt, eine braune Krystallmasse, hätte aus Furan-2,3-dicarbonssäure bestehen sollen, erwies sich aber noch als stickstoffhaltig und enthielt offenbar noch eine grössere Menge Oxim. Die ganze Menge wurde daher mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid aufgekocht, wobei nochmals eine stürmische Kohlendioxydentwicklung eintrat. Nach Zusatz von Wasser wurde im Vakuum völlig zur Trockne gedampft, der Rückstand mit überschüssiger wässriger Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung unter Rückfluss gekocht (es wurde neuerdings eine beträchtliche Menge Ammoniak entwickelt), nach dem Erkalten stark angesäuert und im Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert.

Der nunmehr wieder als braune Krystallmasse erhaltene Extrakt erwies sich als stickstofffrei. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum bei 190° Heiztemperatur sublimiert. Ausbeute 3,5 g fast farblose Krystalle. Smp. korr. 225°. Zum Umkrystallisieren wurde in möglichst wenig kochendem reinem Dioxan gelöst und die dreifache Menge siedendes Toluol zugegeben. Fast farbloses Krystallpulver; Smp. unverändert 225°. Eine Probe, die nach *Asahina* aus 2-Methylfuran-3-carbonsäure, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, erhalten wurde, zeigte den Smp. 220—222°; die Mischprobe lag dazwischen.

Furan- β -carbonsäure.

Aus Furan-2,3-dicarbonssäure. 0,55 g obiger Säure wurden in einem Metallbad ca. 1 Stunde auf 250° erhitzt, wonach ca. 80 bis 85 cm³ Kohlendioxyd abgespalten waren (berechnet 98 cm³). Die Schmelze wurde im Hochvakuum sublimiert (Heiztemperatur ca. 100°). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzin war der

Smp. 120,5—121,5°. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen-(III)chlorid keine Fällung.

Aus Furan-2,4-dicarbonsäure. 0,5 g Furan-2,4-dicarbonsäure¹⁾ wurden in einem Destillierkölbchen mit 3 cm³ Chinolin und 0,2 g Kupferpulver ganz leicht gekocht. Das entwickelte Gas wurde in einem umgekehrten Messcylinder unter Wasser aufgefangen. Nachdem 85 cm³ abgespalten waren, was nur wenige Minuten in Anspruch nahm, wurde abgekühlt, der Kolbeninhalt mit Äther gelöst, vom Kupferpulver abfiltriert und im Scheidetrichter zunächst mit verdünnter Salzsäure die Hauptmenge Chinolin entfernt, dann die sauren Bestandteile mit Sodalösung ausgezogen. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde mit Äther gesammelt und im Hochvakuum sublimiert. Aus Benzol-Benzingemisch umkrystallisiert, dann nochmals aus Wasser. Farblose Nadeln, Smp. 120—121°. Die Mischprobe mit obiger Probe aus der 2,3-Dicarbonsäure gab keine Depression.

4,206 mg Subst. gaben 8,27 mg CO₂ und 1,36 mg H₂O

C₅H₄O₃ Ber. C 53,57 H 3,60%

Gef. „ 53,62 „ 3,62%

Zur Charakterisierung wurden noch zwei Derivate hergestellt:

Amid. Aus 50 mg Chlorid (mit Thionylchlorid gewonnen) mit überschüssigem ätherischen Ammoniak. Die von Ammoniumchlorid abfiltrierte Lösung wurde verdampft, der Rückstand aus Benzol-Benzin umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 168—169° korr.

Anilid. Aus 50 mg Chlorid mit ätherischem Anilin. Die neutralgewaschene Ätherlösung wurde getrocknet und verdampft, der Rückstand aus Benzol-Benzin umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. korr. 131—132°.

Aus *Evonymus atropurpureus*. In geringer Abweichung vom Verfahren von *Rogerson*²⁾ wurde 1 kg Pfaffenhütchen-Wurzelrinde³⁾ mit 3 Liter Wasser längere Zeit ausgekocht und die abgepresste Flüssigkeit gründlich mit Äther ausgeschüttelt (langwierig wegen Emulsionsbildung). Der Ätherlösung wurden die sauren Bestandteile mit verdünnter Sodalösung entzogen und nach Ausfällen mit Salzsäure in Äther aufgenommen. Diese Vorreinigung wurde nochmals wiederholt. Die so gereinigten Rohsäuren wurden im Vakuum destilliert. Ausbeute 0,2 g, Sdp._{12 mm} 105—110°. Das erstarrte Destillat wurde aus Benzol-Benzingemisch, dann nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 120—121,5°. Die Mischproben mit den beiden obigen synthetischen Proben zeigten keine Depression.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
der Eidgen. Techn. Hochschule.

¹⁾ Feist, B. 34, 1993 (1901).

²⁾ Soc. 101, 1044 (1912).

³⁾ Cortex *Evonymi atropurpurei*, bezogen von der A.-G. vorm. B. Siegfried, Zofingen.