

effectuant l'essai au papier amido-ioduré. Lorsque la diazotation est terminée, on verse la solution sur de la glace et ajoute immédiatement une solution aqueuse de 3,5 gr. d'iodure de potassium; il se produit un abondant dégagement d'azote et l'acide iodé se dépose sous forme d'un précipité jaune. On cristallise dans l'eau bouillante. Rendement: 0,65 gr.

Il se forme simultanément une petite quantité d'un produit secondaire, exempt d'iode, très difficile à éliminer. Après plusieurs cristallisations fractionnées dans l'eau bouillante, l'acide iodé a été repris par l'éther, puis recristallisé dans l'eau bouillante.

L'acide 3,5-dinitro-2-iodo-benzoïque ainsi obtenu forme des aiguilles jaunes, groupées en rosettes, fondant à 219°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et le benzène; sous l'action de la soude caustique, il se transforme en acide 3,5-dinitro-2-oxybenzoïque (coloration caractéristique avec le chlorure ferrique).

3,262 mgr. subst. ont donné 0,240 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 755 mm.)

3,063 mgr. subst. ont donné 1,092 mgr. I (Schoeller)

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>I    Calculé N 8,28    I 37,57%

                  Trouvé „ 8,49    „ 35,65%

D'après les résultats analytiques, notre acide iodé n'est pas tout à fait pur; nous n'avons pas réussi à éliminer complètement le produit secondaire, exempt d'iode, mentionné ci-dessus.

Quant au produit secondaire, il forme de petites aiguilles orangées, peu solubles dans l'éther, fondant à 286° avec décomposition; son étude n'est pas encore terminée.

D'autre part, nous avons cherché à préparer l'acide iodé en traitant l'acide 3,5-dinitro-2-chloro-benzoïque par un iodure alcalin; mais nos essais n'ont pas abouti au résultat désiré.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

### Über 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd

von Tadeus Reichstein und Heinrich Zschokke.

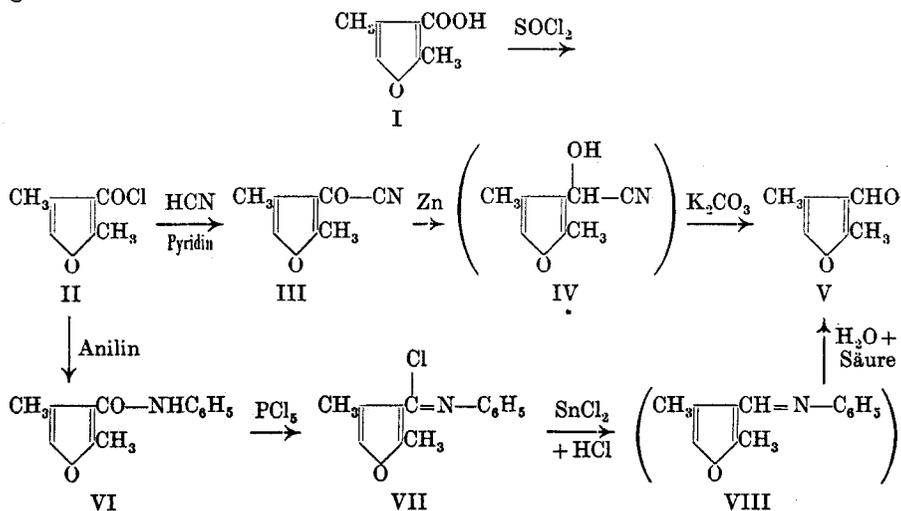
(I. VIII. 32.)

Von Furan-aldehyden, welche die Aldehydgruppe in  $\beta$ -Stellung tragen, ist, soweit wir übersehen können, bis heute noch kein Vertreter bekannt<sup>1)</sup>. Wir stellten uns die Aufgabe, in der leicht zugänglichen<sup>2)</sup> 2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure (I) die Carboxyl- zur

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen ist eine vorläufige Mitteilung von Gilman und Burtner erschienen, Am. Soc. 54, 3014 (1932), denen die Bereitung von Furan-3-aldehyd, sowie von 2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd gelang.

<sup>2)</sup> Feist, B. 26, 747 (1893); 35, 1551 (1902).

Aldehydgruppe zu reduzieren, um so den ersten Vertreter dieser Körper kennen zu lernen. Dies ist auf den folgenden zwei Wegen geschehen.



Das aus (II) mit wasserfreier Blausäure und Pyridin<sup>1)</sup> bereitete Säurecyanid (III) wollten wir ursprünglich mit konz. Salzsäure zur Ketosäure hydrolysieren, um sie nach *Bouveault*<sup>2)</sup> mit Anilin zum Aldehyd zu spalten. Da jedoch die Hydrolyse nicht gelang (es trat Polymerisation ein), wurde (III) direkt mit Zinkstaub reduziert und so der Aldehyd (V) über das Cyanhydrin (IV) erhalten, ein Weg, der beim Benzoyl-cyanid bereits von *Kolbe*<sup>3)</sup> beschritten wurde. Die Methode liefert sehr reinen Aldehyd, aber in schlechter Ausbeute.

In besserer Ausbeute, wenn auch weniger rein, wurde der Körper nach der Methode von *Sonn* und *Müller*<sup>4)</sup> aus II über VI, VII und VIII gewonnen.

Der Aldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, die im Geruch etwas an Marzipan erinnert, an der Luft ziemlich zersetzlich und gegen Alkalien sehr empfindlich. Beim Versuch, ihn mit Silberoxyd und Alkali zu oxydieren, verharzte er vollständig. Die Konstitution geht dagegen einwandfrei daraus hervor, dass sein Oxim mit Essigsäure-anhydrid ein Nitril liefert, das bei der alkalischen Verseifung die Ausgangssäure (I) gibt. Mit Anilinacetat tritt normale Anilbildung ein und dementsprechend nur leichte Gelbfärbung. Dadurch unterscheidet sich der Körper prinzipiell von allen Furan- $\alpha$ -aldehy-

<sup>1)</sup> Methode von *Claisen*, B. 31, 1023 (1898).

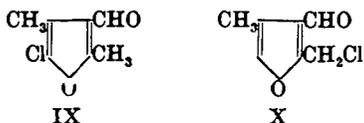
<sup>2)</sup> Bl. [3] 15, 1014 (1896); 17, 363; 366, 940 (1897); vgl. *Mauthner* B. 42, 188 (1909).

<sup>3)</sup> A. 98, 347 (1856), vgl. *T. und I. Reichstein*, Helv. 13, 1276 (1930).

<sup>4)</sup> B. 52, 1927 (1919).

den, welche durch aromatische Basen in saurer Lösung Kernspaltung, unter Bildung tieffarbiger Derivate des Oxyglutacon-dialdehyds usw. erleiden. Dies dürfte wahrscheinlich ein allgemeines Unterscheidungsmerkmal aller  $\alpha$ - und  $\beta$ -Furan-aldehyde sein<sup>1)</sup>.

Wendet man bei der Herstellung von VII einen Überschuss von Phosphor-pentachlorid an, so resultiert zum Schluss ein krystallisierter, chlorhaltiger Aldehyd (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl) vom Smp. 42°, dem voraussichtlich Formel IX oder X zukommt. Für X spricht, dass mit alkoholischem Silbernitrat beim Kochen Abscheidung von Silberchlorid eintritt, dagegen jedoch die Tatsache, dass das Semicarbazon noch ein Atom Chlor enthält und sich aus siedendem Alkohol unzer setzt umkrystallisieren lässt (IX sollte ein sehr „festes“, X ein „lockeres“ Chlor besitzen).



Versuche zur Herstellung anderer Furan- $\beta$ -aldehyde sind im Gange.

### Experimenteller Teil.

#### 2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure (I).

Zur Herstellung grösserer Mengen dieser Säure ist das erste Verfahren<sup>2)</sup> von *Feist* aus Isodehydracetsäure wenig ergiebig, da schon von dieser aus 500 g Acetessigester<sup>3)</sup> nur ca. 78 g erhalten werden und die weitere Umsetzung zu (I) ebenfalls mit schlechter Ausbeute verläuft. Besser ist das zweite Verfahren<sup>4)</sup> durch partielle Decarboxylierung von 4-Methyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure, deren Diäthylester aus Aceton-dicarbonester und Chloraceton erhältlich ist<sup>5)</sup>. Die Verseifung des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (Überschuss) verläuft sehr rasch, nach Abdestillieren des Alkohols wird die Dicarbonsäure durch Ansäuern mit Salzsäure fast quantitativ erhalten. Zur partiellen Decarboxylierung wird die gut getrocknete Rohsäure in einem geräumigen Rundkolben im Ölbad zum beginnenden Sieden erhitzt (ca. 240°), bis kein Kohlendioxyd

<sup>1)</sup>  $\alpha$ - und  $\beta$ -Furan-carbonsäuren können mit Eisen(III)chlorid unterschieden werden, ein Tropfen davon erzeugt in der gesättigten wässrigen Lösung nur bei  $\alpha$ -Säuren eine Fällung.

<sup>2)</sup> B. 26, 755 (1893).

<sup>3)</sup> *Vorschrift* von *Hantzsch*, A. 222, 4 (1883), abgeändert von *Anschütz*, A. 259, 153 (1890).

<sup>4)</sup> B. 35, 1551 (1902).

<sup>5)</sup> *Feist* und *Molz*, B. 32, 1766 (1899); *Widmer*, Diss. Zürich 1901. *Reichstein* und *Zschokke*, Helv. 14, 1272 (1931). *I. J. Rinkes*, R. 50, 1127 (1931). Die langwierige Destillation mit Wasserdampf kann hier weggelassen werden (vgl. *Rinkes*).

mehr entweicht, und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die rein weiss übergehenden Krystalle werden mit Äther gesammelt und aus Benzin umkrystallisiert (zweimal). Smp. korr. 125—126°. Sdp.<sub>12 mm</sub> 131°. Fichtenspanreaktion grün (!). Aus 105 g Rohester wurden 43 g reiner Säure erhalten.

*2,4-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyanid (III).*

Mehrstündiges Kochen der Säure (I) mit reinstem Thionylchlorid liefert das Säurechlorid (II). Sdp.<sub>11 mm</sub> 78—79°. 5,8 g desselben wurden in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst, mit 2 g wasserfreier Blausäure vermischt und 5 g trockenes Pyridin unter Kühlung auf -15° tropfenweise zugegeben. Nach Stehen über Nacht wurde die Ätherschicht vom salzsauren Pyridin abgegossen und gründlich mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung unter Eiszusatz ausgewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 3,2 g Säurecyanid, Sdp.<sub>11 mm</sub> 91°. Bei längerem Schütteln mit konz. kalter Salzsäure tritt Reaktion ein, es bilden sich jedoch nur polymere Produkte, eine Ketosäure konnte nicht isoliert werden.

*2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd (V).*

3 g des obigen Cyanids wurden in 5 g Eisessig gelöst und mit 2 g Zinkstaub versetzt, zuletzt wurde kurz aufgekocht, mit Wasser verdünnt, zur Spaltung des Cyanhydrins Pottaschelösung in geringem Überschuss zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit verdünnter Soda gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 0,55 g Aldehyd, Sdp.<sub>11 mm</sub> 73°. Ein Versuch, das Cyanid mit ätherischem Zinn(II)chlorid und Chlorwasserstoffgas zu reduzieren, verlief negativ.

Semicarbazon. Der sich sofort bildende Körper wurde aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Smp. 168° korr., farblos.

4,500 mg Subst. gaben 8,72 mg CO<sub>2</sub> und 2,375 mg H<sub>2</sub>O  
 2,640 mg Subst. gaben 0,566 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 733 mm) korr.  
 C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 53,01 H 6,12 N 23,19%  
 Gef. „ 52,75 „ 5,90 „ 22,93%

Rückoxydation zur Säure. 0,3 g Aldehyd wurden mit 0,6 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,9 g Natriumacetat in 50-proz. Alkohol einige Stunden gekocht, mit Wasser verdünnt, mit Kaliumbicarbonat neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und mit Sulfat getrocknet. Der Rückstand der Ätherlösung wurde im Vakuum destilliert (11 mm). Sdp. 105—110°. Das Oxim erstarrte; Smp. 74—76°. Zur Wasserabspaltung wurde es mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid 2 Stunden gelinde gekocht, dann mit Wasser das überschüssige Anhydrid zerstört (ca. 15 Minuten). Das entstandene Nitril wurde in wenig Äther aufgenommen, neutral ge-

waschen und bei 11 mm destilliert; Sdp. 66°. Durch 4-stündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali unter Rückfluss wurde es verseift (Ammoniakentwicklung beendet). Der Alkohol wurde abdestilliert, die ausgefällte und aus Benzin umkrystallisierte Säure zeigte einen Smp. 122° korr. Mischprobe keine Depression.

*2,4-Dimethyl-furan-carbonsäure-phenylimid-chlorid (VII).*

20 g Chlorid (II) wurden mit 100 cm<sup>3</sup> abs. Äther verdünnt und zu einer Lösung von 38 g frisch destilliertem Anilin in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Äther unter Kühlung zufließen gelassen. Das momentan entstandene Anilid (VI) wurde mit Salzsäure und Natronlauge neutral gewaschen (es ist schwer ätherlöslich), beim Abdampfen des Äthers wurde es praktisch quantitativ und sehr rein erhalten. Zum Umkrystallisieren kann Benzin verwendet werden, für die weitere Umsetzung ist dies aber unnötig. Smp. 135–136° korr.

15 g Anilid (VI) wurden in 75 cm<sup>3</sup> abs. Toluol durch gelindes Wärmen in einem geräumigen Claisen-Kolben gelöst und zu der warmen Lösung 1 Mol (= 17 g) Phosphor-pentachlorid in dem Masse zugegeben, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Das Pentachlorid löst sich unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung. Nach beendigter Reaktion wurde Toluol und Phosphoroxychlorid bei 60 mm Druck abdestilliert und das zurückbleibende Imid-chlorid im Hochvakuum überdestilliert. Sdp. 0,7 mm 132°. Gelbe viscose Flüssigkeit, die nicht krystallisierte. Ausbeute 14,3 g = 88% der Theorie.

*2,4-Dimethyl-furan-3-aldehyd aus VII.*

Zinn(II)chlorid wurde nach der bequemen Methode von *Stephen*<sup>1)</sup> entwässert. 3 Mol wasserfreies Zinn(II)chlorid wurden mit der fünffachen Menge absoluten Äthers überschichtet und unter Kühlung mit Wasser und energischem Umschwenken mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Das Zinn(II)chlorid löste sich erst, als der Äther mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt war, bis auf einen kleinen Rest, der flüssig wurde. Nun wurde das Imidchlorid (VII) in der doppelten Menge absoluten Äthers unter starkem Schütteln zugegeben, wodurch Gelbfärbung entstand, und über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Ohne die gelbe viskose Schicht abzutrennen, wurde der Äther vollständig abgedampft, der Rückstand noch 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und nach Zusatz von 300 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit Soda gewaschen und getrocknet. Der entstandene Aldehyd war mit obigem aus Cyanid identisch. Ausbeute 4 g aus 14 g VII. Sdp. 72° (11 mm). Semicarbazon zweimal aus Alkohol, Smp. 168° korr., Mischprobe ebenso.

*Aldehyd C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl IX oder X.*

Bei Anwendung eines grösseren Überschusses von Phosphor-pentachlorid zur Bereitung von VII wurde ein wenig höher siedendes Imidchlorid erhalten, das bei der Reduktion nach *Sonn* und *Müller* ein Produkt lieferte, welches meist schon bei der Destillation mit Wasserdampf im Kühler krystallisierte. Das Rohprodukt war sehr

<sup>1)</sup> Soc. 1930, II. 2789.

zersetzlich, während die auf Ton abgepressten Krystalle sich gut im Vakuum destillieren und aus Äther-Pentan umkrystallisieren liessen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Smp. 42°.

3,239 mg Subst. gaben 6,23 mg CO<sub>2</sub> und 1,34 mg H<sub>2</sub>O

2,428 mg Subst. gaben 2,25 mg AgCl

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>2</sub> Ber. C 52,99 H 4,45 Cl 22,37%

Gef. „ 52,46 „ 4,63 „ 22,92%

Semicarbazon. Der rasch ausfallende Körper wurde längere Zeit in alkoholischer Lösung gekocht, um zu sehen, ob das Chlor dann unter Ringschluss entfernt wird. Smp. 189° korr.

4,070 mg Subst. gaben 6,62 mg CO<sub>2</sub> und 1,73 mg H<sub>2</sub>O

8,165 mg Subst. gaben 4,681 mg AgCl

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ClO<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 44,53 H 4,67 Cl 16,45%

Gef. „ 44,36 „ 4,76 „ 14,18%

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. A. Brack ausgeführt.

Zürich, Lab. für allgemeine und analytische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule.

## Die Fichtenspan-Reaktion der Furane

von T. Reichstein.

(1. VIII. 32.)

Pyrrole und Indole geben bekanntlich rote Fichtenspanreaktion, sofern sie mindestens ein freies Methin-Wasserstoffatom enthalten. Die Reaktion wird häufig als charakteristisch für Pyrrole angesehen und bleibt erst bei vollständig C-substituierten Homologen aus<sup>1)</sup>, z. B. dem 2,3,4,5-Tetramethyl-pyrrol.

Von Furanen ist bekannt, dass sie häufig grüne Fichtenspanreaktion geben. Die Grenzen dieser Probe sind nie festgelegt worden. Da uns eine Reihe methylierter Furane zur Verfügung stand, hatten wir Gelegenheit, ihr Verhalten zu prüfen. Als bemerkenswertestes Resultat hat sich dabei ergeben, dass höher methylierte Furane rein rote (permanganatfarbige) Fichtenspan-Reaktion geben, die von einer Pyrrol-Reaktion nicht zu unterscheiden ist. Es ist zu erwarten, dass sich andere Alkylreste ähnlich verhalten, dass die rote Reaktion somit nicht für Pyrrole charakteristisch ist. Die höher methylierten Furane geben übrigens auch die *Ehrlich'sche* Probe mit p-Dimethyl-amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung, ebenfalls nicht von einer Pyrrolreaktion zu unterscheiden; dies ist jedoch weniger auffallend, da diese Probe auch mit einfacheren Furanen wie Sylvan (Furan selbst undeutlich) rot ausfällt, die auf Fichtenholz rein grün reagieren.

<sup>1)</sup> Diese geben auch keine *Ehrlich'sche* Reaktion mit p-Dimethylamido-benzaldehyd und werden von Quecksilbersalzen nicht gefällt.