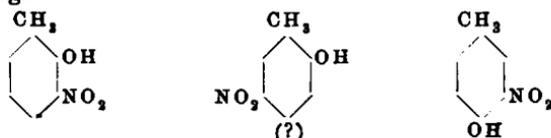


	Theorie	Versuch
C	70.07	70.08
H	8.03	8.26

Bei der Behandlung von käuflichem Cresol mit Salpetersäure vom Vol. Gew. (1.4) in eisessigsaurer Lösung, bilden sich demnach neben einem Dinitrocresol von unermittelter Constitution, drei Mononitrocresole, deren Constitution in dem folgenden Schema zum Ausdruck gelangt.



### 108. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Furfurol auf Aldehyde und Acetone bei Gegenwart von Natronlauge.

(Eingegangen am 5. März.)

In Band XIII, p. 2342 dieser Berichte theilte ich mit, dass durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Furfurol bei Gegenwart verdünnter Alkalilauge Furfuracrolein entsteht. Ich habe diese Reaction auch auf den Propylaldehyd ausgedehnt und so das höhere Homologe des Furfuracroleins, einen „Furfurcrotonaldehyd“,  $C_8H_8O_2$ , erhalten.

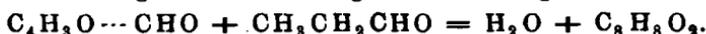
Zu seiner Darstellung löst man 1 Theil Furfurol und 2 Theile rohen Propylaldehyd in ca. 100 Theilen Wasser und setzt 5 Theile 10procentiger Natronlauge hinzu. Beim Erhitzen auf 20—30° trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein gelbes Oel als Emulsion aus. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder besser mit Weinsäure und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und derselbe verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung von beigemengtem Wasser und Furfurol langsam auf ca. 200° erhitzt. Dabei zersetzt sich ein kleiner Theil des Furfurcrotonaldehyds unter Bildung brauner Schmierer. Zur Entfernung derselben wird noch einmal mit Wasserdämpfen destillirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch längeres Digeriren auf dem Wasserbade der Aether vertrieben und dann mit Chlorcalcium entwässert.

Man erhält so den Furfurcrotonaldehyd als schwach gelblich gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel, das stark nach Zimmt riecht.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_2$
C	70.85	70.29	70.59 pCt.
H	5.76	5.83	5.89 -

Seine Bildung verläuft nach folgender Gleichung:

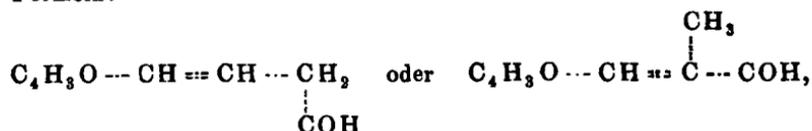


Der Furfurcrotonaldehyd lässt sich nicht destilliren, oberhalb 200° fängt er unter heftigem Aufstossen an sich zu zersetzen. Bei 111 mm Druck destillirt ein grosser Theil bei 121° farblos über, aber es bilden sich dabei stets Condensationsprodukte. An der Luft färbt er sich bald braun und verharzt.

Mit „Fuchsin-schwefeliger Säure“ giebt er, wie das Furfuracrolein, zuerst eine intensiv gelbe Färbung, die nach kurzer Zeit in violett-roth übergeht. Mit Anilin und Eisessig giebt er eine grüne Färbung.

Von Schwefelsäure wird er absorbirt, die sich dadurch intensiv braunroth färbt. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig.

Die Constitution des neuen Aldehyds entspricht einer der beiden Formeln:



von denen wohl die erste die wahrscheinlichere ist.

In seinem chemischen Charakter gleicht der Körper durchaus dem kürzlich von mir in ähnlicher Art erhaltenen Furfuracrolein. Mit Silberoxyd gekocht liefert er eine krystallisirbare Säure, doch bleibt stets viel Aldehyd unangegriffen. Die Säure, vermuthlich „Furfurquartenylsäure“,  $C_8H_8O_3$ , reinigte ich, indem ich den unangegriffenen Aldehyd mit Aether entfernte und dann mit Salzsäure ansäuerte. Durch Aether wird die Säure der Flüssigkeit entzogen und sie hinterbleibt beim Verdunsten desselben als braune, harzige Masse. Dieselbe wird mit Wasser aufgenommen und einige Zeit auf dem Wasserbade mit Thierkohle digerirt. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten krystallisirt die Säure in glänzenden, weissen Blättchen. Durch Sublimation erhält man sie in feinen Nadeln, die bei ca. 107° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe; concentrirte Salzsäure giebt keine charakteristische Färbung. Ich habe die Säure noch nicht untersucht.

Bittermandelöl mit Furfurol und Natronlauge erhitzt giebt die charakteristische Reaction nicht, sondern das Gemisch färbt sich rasch dunkelbraun durch Zersetzung des Furfurols.

Sehr schön tritt die Reaction ein, wenn man Aceton mit Furfurol und Natronlauge mischt. Schon in der Kälte trübt sich die Flüssigkeit, und beim gelinden Erwärmen scheidet sich ein gelbes Oel in reichlicher Menge aus. Wird nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit dieses mit Wasserdämpfen übergetrieben, so erstarrt es zu

prachtvollen, langen, weissen Nadeln, die bei ca. 37° schmelzen und einen intensiven, sehr angenehmen Geruch besitzen. Die Reaktion ist anscheinend glatt, die Ausbeute gross. Mit Untersuchung des Produkts bin ich gegenwärtig beschäftigt, und ich hoffe, bald darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Zürich, Februar 1881. Prof. V. Meyer's Laboratorium.

**109. Heinrich Beckurts und Robert Otto: Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  beim Erhitzen mit Wasser und für sich.**

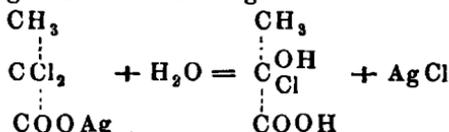
I. Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

**Verhalten der Silbersalze von Halogensubstituten der Essigsäure.**

Das von uns beobachtete spontane Zerfallen des trocknen Silbersalzes der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Chlorsilber und eine ausführlich in diesen Berichten <sup>1)</sup> als  $\alpha$ -Monochloracrylsäure beschriebene Säure musste uns ganz natürlich vor die Frage führen, ob das Silbersalz jener Dichlorpropionsäure auch bei Gegenwart von Wasser dieselbe Zersetzung erleide, oder nicht vielmehr dabei sich unter Mitwirkung des Wassers gemäss der Gleichung:



in eine gechlorte Milchsäure — die  $\alpha$ -Chloräthylidenmilchsäure — verwandele?

Bei Gelegenheit der experimentellen Prüfung dieser Frage schien es uns nicht ohne Interesse, auch das Verhalten der Silbersalze anderer halogensubstituierter Fettsäuren in den Kreis der Untersuchung hineinzuziehen und so nehmen wir denn Veranlassung, der Gesellschaft zunächst über den Theil unserer Arbeit Bericht zu erstatten, welcher das Verhalten der Silbersalze der Halogensubstitute der Essigsäure unter den genannten Bedingungen sich zum Gegenstande der Forschung machte.

<sup>1)</sup> Vergl. Beckurts und Otto: Ueberführung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure, diese Berichte X, 264, und dieselben: Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, diese Berichte X, 1948.