

273. J. Gustav Schmidt: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Bittermandelöl bei Gegenwart von Alkalilauge.

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aceton und Furfurol.

In diesem Band der Berichte S. 575 erwähnte ich einen Körper, den ich durch Einwirkung von Aceton auf Furfurol bei Gegenwart von Natronlauge erhielt. Ich habe diesen Körper jetzt näher untersucht. Seine beste Darstellung ist folgende:

Man löst 10 Theile Furfurol in ca. 500 Theilen Wasser und fügt dann 15 Theile Aceton hinzu. Nach vollständiger Lösung beider Körper setzt man ca. 10 — 15 ccm 10procentiger Natronlauge hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Sobald die emulsionähnliche, hellgelbe Trübung eingetreten ist, neutralisirt man die Flüssigkeit vorsichtig mit irgend einer nicht flüchtigen Säure. Bei der darauf folgenden Destillation geht ein farbloses Oel über, in dem sich lange weisse Nadeln ausscheiden. Diese werden von der Flüssigkeit durch Abfiltriren getrennt. Die Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher den Rest der Krystalle der wässrigen Lösung entzieht. Nach Abdestilliren des Aethers erhält man ein braunes Oel, das entweder allmählig von selbst erstarrt oder rascher durch einen Krystall der Substanz zur Krystallisation gebracht wird. Man erhält ungefähr 70 pCt. des angewandten Furfurols. Zur weiteren Reinigung des Körpers werden die Krystalle in wenig kochendem Wasser am Rückflusskühler aufgelöst, durch Thierkohle filtrirt und langsam erkalten gelassen. Es scheidet sich hierbei der Körper in mehrere Centimeter langen, breiten, farblosen Nadeln aus.

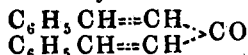
Der Schmelzpunkt liegt bei 37°.5. Einmal geschmolzen bleibt er auch bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig. Durch Hineinwerfen eines Krystalles oder durch Umschütteln erstarrt er dann plötzlich. Bei weiterem Erhitzen zersetzt er sich schwach, während der grösste Theil in langen Nadeln sublimirt. Bei 229° destillirt der Körper über unter bedeutender Zersetzung und unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Das Destillat bildet schwach braun gefärbte Krystalle, die etwas empyreumatisch riechen. Im Kohlensäurestrom vorsichtig sublimirte Krystalle ergaben folgende Zahlen:

C	68.29	68.33 pCt.
H	5.70	5.59 -

Die Elementaranalysen der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Krystalle ergaben folgende Zahlen:

C	67.90	67.82 pCt.
H	5.80	5.50 -

Ich erwarte, dass diese Krystalle dem von Claisen und Claparède¹⁾ dargestellten Dibenzylidenaceton

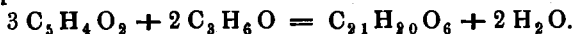


entsprechen und das Difurfurylidenaceton darstellen würden, gebildet aus 2 Molekülen Furfuröl und 1 Molekül Aceton unter Austritt von 2 Molekülen H_2O .

Die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdots \text{CH}=\text{CH} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}=\text{CH} \cdots \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ verlangt aber 72.89 pCt. C. und 4.67 pCt. H; für ein Monoprodukt $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCH}=\text{CH} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_3$, also $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ würden sich 70.59 pCt. C und 5.89 pCt. H berechnen. Die Analysen stimmen indessen auf einen Körper, den wir uns aus 3 Molekülen Furfuröl und 2 Molekülen Aceton unter Austritt zweier Moleküle Wasser gebildet denken können, der also der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ entsprechen würde.

Mit „Fuchsinchwefligsäure“ giebt der Körper keine Färbung, es ist daher wahrscheinlich keine Aldehydgruppe in demselben enthalten. Chloracetyl löst ihn ohne Salzsäureentwicklung mit intensiv grüner Färbung auf.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren findet tiefgreifende Zersetzung statt. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht eine tiefbraune, stark fluorescirende Flüssigkeit, aus der kein krystallisirter Körper gewonnen werden konnte. Entstehung und Zusammensetzung des neuen Körpers entsprechen dem Schema:



	Gefunden im Mittel	Berechnet
C	68.14	68.47 pCt.
H	5.65	5.43 -

Aceton und Benzaldehyd.

Die eben beschriebene eigenthümliche Condensationserscheinung bewog mich, andere Aldehyde mit Aceton unter Anwendung von Natronlauge zu condensiren. Bei Anwendung von Bittermandelöl hoffte ich das von Claisen (l. c.) beschriebene Dibenzylidenaceton zu erhalten; auch in diesem Falle entsteht aber ein Körper, der weder Mono- noch Dibenzylidenaceton ist, sondern wie die Elementaranalysen darlegten, die Zusammensetzung eines Condensationsproduktes von 5 Molekülen Bittermandelöl und 2 Molekülen Aceton hat, das unter Austritt von 4 Molekülen Wasser entsteht. Die Darstellung geschieht folgendermaassen:

10 Theile Bittermandelöl werden in ca. 900 Theilen Wasser möglichst vollständig gelöst und dann 20 Theile Aceton binzugesetzt

¹⁾ Diese Berichte XIV, 849.

Man giesst in das Gemisch unter häufigem Umschütteln ca. 10 Theile 10procentiger Natronlauge. Schon nach einigem Stehen trübt sich die Flüssigkeit stark und durch gelindes Erwärmen bildet sich bald die charakteristische hellgelbe Emulsion. Man lässt die Flüssigkeit erkalten und mehrere Stunden stehen, worauf sich in derselben eine grosse Menge hellgelber, blättriger Krystalle ausgeschieden haben. Diese werden vermittelst eines Sternfilters von der Flüssigkeit getrennt, zur Entfernung der anhaftenden Natronlauge öfters mit Wasser gewaschen und dann aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallirt.

Man erhält so schwach gelb gefärbte Nadeln oder Blättchen, die bei 110° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen zersetzen sie sich. In Wasser sind sie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht dagegen in kochendem Alkohol, Chloroform und Aether. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung in Weingeist zeigt leicht Uebersättigung.

	Gefunden		Berechnet für $C_{41}H_{34}O_3$
C	85.65	86.17	85.71 pCt.
H	5.96	5.89	5.92 -

Aus dem in dieser, sowie in meinen beiden früheren Abhandlungen¹⁾ Mitgetheilten ergibt sich, dass die Natronlauge allgemein Ketone und Aldehyde mit einander zu condensiren im Stande ist. Dass sie dies so rasch und in äusserst verdünnter wässriger Lösung thut, macht den Vorgang besonders merkwürdig. Der glatte Verlauf der betreffenden Reactionen stellt noch ein weites Gebiet der Synthese in Aussicht.

Bezüglich der Formeln der heute beschriebenen Verbindungen muss darauf hingewiesen werden, dass dieselben nur der direkte Ausdruck der Elementaranalysen sind, dass sie indessen bei so complicirten Körpern, bei welchen die Zusammensetzung nicht durch weiteres Studium der Dampfdichten oder Reactionen controlirt werden kann, immerhin mit einigem Vorbehalt gegeben werden müssen.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

274. F. P. Treadwell: Ueber eine neue Reihe flüchtiger organischer Basen.²⁾

(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther und seine Homologen erhielten V. Meyer und Jul. Züblin eine Reihe von Nitrosokörpern, von denen einige, namentlich das Nitrosoäthyl-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2342 und XIV, 574.

²⁾ Vgl. die vorläufige Mittheilung von V. Meyer und F. P. Treadwell, in diesen Berichten XIV, 213.