

sind stark glänzend mit stahlgrauer Farbe. Die Grösse der Krystalle ist nur ganz winzig, indem die Flächen zum Theil nur eine Breite von 0.005—0.001 mm zeigten. — Von Interesse ist es, dass die Krystalle vom Beryllium vollkommen holoëdrisch ausgebildet sind und zwar ganz übereinstimmend an dem von L. F. Nilson und O. Pettersson und an dem von T. S. Humpidge auf andere Weise dargestellten Material; es ist dies eine wichtige Analogie mit Zink, welches wahrscheinlich auch holoëdrisch krystallisirt.

Stockholm, 13. April 1884.

## 218. Paul Toennies und Adolf Staub: Einwirkung von salpetriger Säure auf Furfurbutylen.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Furfurbutylen, über welche der Eine von uns in einer kurzen Notiz berichtet hat<sup>1)</sup>, haben wir einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen. Das dazu nöthige Material stellten wir uns auf folgende Weise dar:

### Isobuttersäureanhydrid.

Dies Anhydrid ist zuerst von M. Markownikoff<sup>2)</sup> erhalten, als Nebenprodukt bei der Bereitung von Isobutylchlorid aus Phosphorylchlorid und Natriumisobutytrat. Wir benutzten die Angaben M. Linnemann's<sup>3)</sup> über die Darstellung von Buttersäureanhydrid und erhielten bei Anwendung folgender Methode die beste Ausbeute:

600 g Isobuttersäure, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, wurden mit 350 g Phosphortrichlorid unter Umschütteln vermischt, gemäss der Gleichung:  $3\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H} + \text{PCl}_3 = 3\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl} + \text{P}(\text{OH})_3$ . Die Flüssigkeit trübte sich bald und nach mehrstündigem Stehen hatte sich die phosphorige Säure als dickes Oel zu Boden gesetzt, von dem die überstehende Flüssigkeit leicht abgegossen werden konnte. Diese wurde auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, um die Reaktion zu vollenden, es entwickelte sich etwas Salzsäure und nach mehrstündigem Stehen hatte sich noch ein kleiner Theil phosphoriger Säure abgeschieden. Die abgegossene Flüssigkeit wurde hierauf der Destillation unterworfen, zuerst übergehendes Phosphortrichlorid und Isobutter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1511.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1865, 501.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 161, 179.



wurde die braune Masse mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging in reichlicher Menge Furfurbutylen über, welches nach dem Trocknen constant bei  $153^{\circ}$  C. siedete. Eine Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Methode im Benzoësäureamylätherdampf ausgeführt, gab folgendes Resultat:

0.1144 g Substanz verdrängten 23.1 ccm Luft, gemessen bei  $15^{\circ}$  C. und 730 mm Barometerstand, woraus sich berechnet  $D = 4.27$ , die Theorie verlangt  $D = 4.22$ .

Eine Bestimmung des specifischen Gewichts des Furfurbutylens führte zu der Zahl 0.9509 bei einer Temperatur von  $14.5^{\circ}$  C.

Zu den früher angegebenen Eigenschaften<sup>1)</sup> fügen wir noch hinzu, dass es sich beim Aufbewahren dunkel färbt und schliesslich eine dicke Masse bildet, aus der sich durch Destillation kein Furfurbutylen wieder gewinnen lässt.

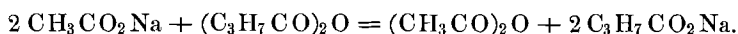
Die von Baeyer und Toennies<sup>1)</sup> zuerst aufgestellte Formel des Furfurbutylens:  $C_4H_3OCH=CHCH_2CH_3$ , lässt sich nach den Untersuchungen von Fittig<sup>2)</sup> und Konrad<sup>3)</sup> über die Natur der nach der Perkin'schen Reaktion entstehenden Condensationsprodukte nicht mehr aufrecht erhalten und betrachten wir deshalb die Formel:  $C_4H_3OCH=C(CH_3)_2$ , als einen Ausdruck seiner Constitution.

Die nach der Gewinnung des Furfurbutylens zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt, wodurch sich ein Oel abschied, das abgehoben und destillirt wurde. Zuerst ging Essigsäure über, sodann Isobuttersäure. In der Retorte blieb ein ziemlich beträchtlicher krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wurde. Analyse und Eigenschaften zeigten, dass es die von Baeyer erhaltene Furfuracrylsäure<sup>4)</sup> war:  $C_4H_3OCH=CH.CO_2H$ . Der Schmelzpunkt lag bei  $135^{\circ}$  C.

0.2512 g gaben 0.5635 g Kohlensäure und 0.0976 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	61.17	60.9 pCt.
H	4.32	4.34 »

Hieraus folgt, dass während der Reaktion das Isobuttersäureanhydrid und essigsäure Natron sich theilweise umgesetzt haben im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1364.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 171.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 182.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 135.

Man kann deshalb bei Synthesen nach der Perkin'schen Reaktion das essigsäure Natron als Uebertragungsmittel nur anwenden, wenn man mit Essigsäureanhydrid selbst arbeitet, im Interesse der Ausbeute sowohl wie der Reinheit der darzustellenden Substanz.

#### Furfurbutylen und salpetrige Säure.

Man löst Furfurbutylen in der doppelten Menge Eisessig und giesst in 40—50 ccm dieser Lösung allmählich unter Umschütteln etwa das gleiche Volum einer gesättigten Natriumnitritlösung. Die Lösung wird erst grün, dann braun und erhitzt sich so, dass man Sorge zu tragen hat, dass keine Oxydation stattfindet. In diesem Falle, sowie nach normal verlaufener Reaktion, d. h. nach etwa einer halben Minute giesst man das Gemisch in eine gesättigte Sodalösung, es scheidet sich das Produkt rasch als gelbliche krystallinische Masse ab. Dieselbe ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und wird am besten aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so grosse, glänzende Tafeln, welche an der Luft undurchsichtig und eiweissartig werden und zerfallen. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

- 1) 0.2962 g Substanz gaben 0.5285 g Kohlensäure und 0.1345 g Wasser
- 2) 0.3483 g » » 0.6247 g » » 0.1632 g »
- 3) 0.1918 g » » 0.3413 g » » 0.0925 g »
- 4) 0.2346 g » » 0.4197 g » » 0.1067 g »
- 5) 0.2845 g » » 36 ccm Stickstoff bei 12.3° C. und 715 mm Barometerstand.

Für die Formel:  $C_4H_3OCH \cdot C(CH_3)_2$  berechnen sich folgende



Werthe:

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	48.5	48.7	48.8	48.5	48.8	— pCt.
H	5.0	5.0	5.2	5.3	5.05	— »
N	14.1	—	—	—	—	14.05 »

Aus den Analysen geht hervor, dass der Körper seiner empirischen Zusammensetzung nach ein Additionsprodukt von Salpetrigsäureanhydrid und Furfurbutylen ist. Er schmilzt bei 94° C. und zersetzt sich bei 145—150° C. in. rothe Dämpfe von  $N_2O_3$  und Furfurbutylen, welches jedoch unter diesen Bedingungen fast ganz verharzt. Er löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser unverändert ausgefällt. Mit Phenol erhält man keine Farbenreaktion. Anilin und alkoholisches Kali geben beim Erwärmen schlecht charakterisirte Zersetzungsprodukte, Oxydationsmittel bewirken völlige Zerstörung. Zinn und Salzsäure dagegen wirken auf das Produkt leicht ein und geben gut charakterisirte Reduktionsprodukte.

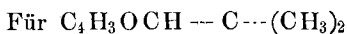
## Furfurbutylenoxyd.

Das Additionsprodukt wird fein gepulvert allmählich in eine gelinde erwärmte Mischung von Zinn und Salzsäure eingetragen unter fortwährendem Umschwenken. Es löst sich leicht auf und in der abgegossenen Lösung befinden sich zwei Reduktionsprodukte, welche leicht von einander getrennt werden können. Das Eine ist ein Oel, welches beim Erhitzen mit den ersten Wasserdämpfen übergeht und so rasch isolirt wird. Dasselbe ist ziemlich löslich in Wasser und schwerer als dieses. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium siedet es bei 186° C. Es besitzt einen eigenthümlichen, angenehm ätherartigen Geruch und enthält keinen Stickstoff mehr. Es lässt sich unverändert aufbewahren.

Die Verbrennung ergab die folgenden Werthe:

- 1) 0.344 g Substanz gaben 0.8773 g Kohlensäure und 0.2245 g Wasser  
 2) 0.172 g » » 0.4412 g » » 0.1089 g »

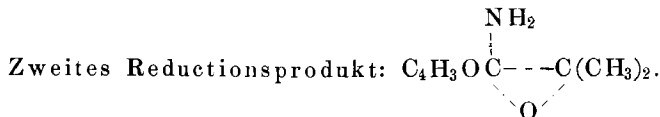
woraus sich die Zusammensetzung als Furfurbutylenoxyd ergibt.



Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	69.6	69.5	69.95 pCt.
H	7.2	7.2	7.05 »

Das Oel wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert, ein Beweis, dass es keine Hydroxylgruppe enthält. Saures schwefligsaures Natron, Natriumamalgam, sowie Hydroxylamin, sind gleichfalls ohne Einwirkung, woraus hervorgeht, dass es auch kein Keton sein kann. Es bleibt also für das zweite Sauerstoffatom nur die Form des Aether- oder Oxydsauerstoffs übrig, welchem Gedanken wir in der obigen Formel Ausdruck gegeben haben.

Mit Brom, in Chloroform gelöst, erhält man ein prächtig krystallisirendes Tetrabromadditionsprodukt. Mit Anilin auf 235—250° erhitzt, erhält man ein basisches Condensationsprodukt.



Die vom Furfurbutylenoxyd befreite salzsaure Reduktionsflüssigkeit wird stark verdünnt und sodann mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die filtrirte Lösung vorsichtig eingedampft, giebt prächtige Krystalle eines salzsauren Salzes, die von dem mitgebildeten Salmiak leicht getrennt werden können. Sie lösen sich leicht in Wasser und

Alkohol und enthalten ein Molekül Krystallwasser, das über 100° C. entweicht. Die Analysen haben das merkwürdige Resultat ergeben, dass bei der Reduktion des Additionsproduktes mit Zinn und Salzsäure ein Wasserstoffatom abgespalten wird.

1) 0.2065 g Substanz gaben 0.3512 g Kohlensäure und 0.1265 g Wasser.

2) 0.4679 g Substanz gaben 0.7904 g Kohlensäure und 0.2882 g Wasser.

3) 0.288 g Substanz gaben 0.491 g Kohlensäure und 0.176 g Wasser.

4) 0.2615 g entwässert gaben 0.484 g Kohlensäure und 0.156 g Wasser.

5) 1.0385 g Substanz verloren bei 120° C. 0.0865 g Krystallwasser.

6) 0.1037 g Substanz brauchten 10.9 ccm Silberlösung, von welcher 1 ccm = 0.0016435 g Chlor entsprach.

7) 0.1282 g brauchten 13.3 ccm derselben Lösung.

8) 0.097 g brauchten 10.1 ccm derselben Lösung.

Diese Titrirungen wurden nach Volhard's Methode ausgeführt.

Gefunden in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	46.4	46.07	46.5	50.5	—	—	—
H	6.8	6.9	6.8	6.6	—	—	—
Cl	—	—	—	—	17.2	17.05	17.1.

Krystallisationswasser (Analyse 5) gefunden = 8.3 pCt.

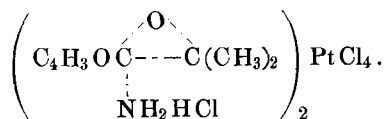
Die Formel:  $C_4H_3OC \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \vdots \\ NH_2HCl \end{array} C(CH_3)_2 + H_2O$  verlangt der Theorie

nach:

C = 46.3 pCt., H = 6.75 pCt., Cl = 17.1 pCt., Krystallisationswasser = 8.67 pCt.

Das entwässerte Salz (Analyse 4) enthält theoretisch C = 50.7 pCt., H = 6.3 pCt.

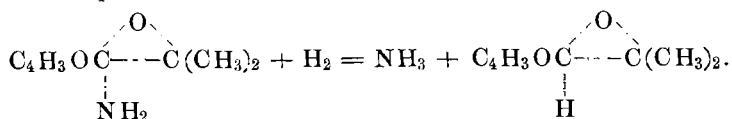
Vermischt man siedende Lösungen des salzsauren Salzes und von Platinchlorid, so erhält man ein prächtig krystallisirtes Doppelsalz, leicht löslich in heissem Wasser, von der Zusammensetzung:



0.1795 g Substanz hinterliessen 0.049 g Platin, berechnet 27.2 pCt. Pt, gefunden 27.3 pCt. Pt.

Die im Chlorhydrat enthaltene Basis ist eine primäre, wie der starke Carbylamingeruch beweist, welchen man auf Zusatz von Chloroform und alkoholischem Kali erhält. Neutrale Natriumnitritlösung bewirkt lebhaftige Stickstoffentwicklung, namentlich beim Erwärmen; der entstehende Alkohol ist krystallinisch.

Erhitzt man das Chlorhydrat mit Zinn und Salzsäure zum Sieden, so spaltet es sich in Salmiak und Furfurbutylenoxyd, welches mit den Wasserdämpfen destillirt:

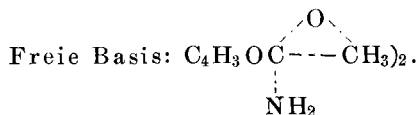


Diese Reaktion erklärt die Entstehung des Oxyds bei der Reduktion des Additionsproductes, sie beweist zugleich, dass der Sauerstoff im Oxyd wie in der Basis in der gleichen Weise gebunden ist und dass die Betrachtungen, welche hierüber beim Oxyd angestellt wurden, die gleiche Gültigkeit für die Basis haben.

Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Chlorhydrat ein Acetylderivat, das bei 305—310° fast unzersetzt destillirt und aus Benzol in hübschen Nadelchen erhalten wird, die bei 153° schmelzen. Es ist leicht löslich in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

0.2515 g Substanz gaben 0.5635 g Kohlensäure und 0.1466 g Wasser.

	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{OC} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{NHCH}_3\text{CO} \end{array}$	
Ber. für		Gefunden
C	61.54	61.13 pCt.
H	6.65	6.5 »



Uebergießt man das fein gepulverte Chlorhydrat mit einer möglichst concentrirten Aetzkallilösung, so scheidet sich die freie Basis in Form eines farblosen, in Wasser löslichen Oeles von schwachem Geruche ab. Mit Chloroform und alkoholischem Kali vermischt giebt sie eine kräftige Carbylaminreaktion. Mit Salzsäure bildet sie wieder das vorher beschriebene Chlorhydrat. Die Analyse ergab folgende Werthe:

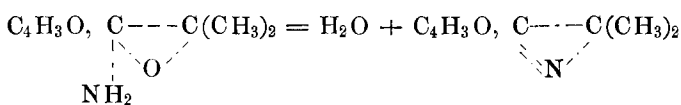
1) 0.3275 g Substanz gaben 0.754 g Kohlensäure und 0.2165 g Wasser.

2) 0.2795 g Substanz gaben 0.6365 g Kohlensäure und 0.19 g Wasser.

Die oben angegebene Formel

Verlangt		Gefunden	
		I.	II.
C	62.7	62.8	62.1 pCt.
H	7.2	7.3	7.5 »

Die Basis destillirt zwischen 215—220° C., woraus hervorgeht, dass sie ein einfaches Derivat des Furfurbutylens ist. Sie destillirt auch leicht mit Wasserdämpfen. In beiden Fällen erleidet sie jedoch theilweise eine Wasserabspaltung, welche ebenso beim Stehenlassen der Basis freiwillig eintritt. Es wird dabei eine neue, schön krystallisirende Basis gebildet, deren Entstehung durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Die neue Basis ist löslich in Wasser und leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sie krystallisirt prächtig aus allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0.0695 g Substanz gaben 0.1815 g Kohlensäure und 0.0425 g Wasser.

2) 0.1517 g Substanz gaben 0.394 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.

3) 0.172 g Substanz gaben 0.452 g Kohlensäure und 0.107 g Wasser.

Die Formel  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \text{C} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2$  verlangt theoretisch:

		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71.1	71.2	70.8	71.6 pCt.
H	6.7	6.8	6.9	6.9 »

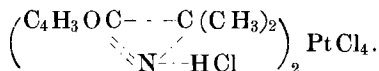
Erhitzt man die Basis mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 160° C., so bleibt sie unverändert, ein Beweis, dass sie eine tertiäre Basis ist. Von salpetriger Säure wird sie gleichfalls nicht angegriffen in salzsaurer Lösung. Sie schmilzt bei 142° C. und siedet zwischen 300—310° C. Eine Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Methode im Anthrachinondampf ausgeführt ergab folgende Werthe:

0.1109 g Substanz verdrängten 20.2 ccm Luft, gemessen bei 15° C. und bei einem Barometerstand von 726 mm. Für die obige Formel berechnet sich:  $D = 4.67$ , gefunden ist  $D = 4.77$ .

Merkwürdig ist hierbei, dass durch die neuentstandene Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$  der Siedepunkt um 90° C. höher gerückt ist, als jener der Mutterbase.



In Salzsäure löst sich die Basis leicht, destillirt aber aus dieser Lösung leicht mit Wasserdämpfen heraus. Fügt man Platinchloridlösung hinzu, so erhält man ein prächtig krystallisirendes Doppelsalz von der Formel:



0.2305 g Substanz hinterliessen 0.066 g Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt    28.6	28.6 pCt.

Was die Constitution des Additionsproductes anbetrifft, so verschieben wir deren Besprechung auf eine spätere Mittheilung. Die Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Genf ausgeführt.

### 219. Edward Divers und Masachika Shimose: Ueber Selenulfoxyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kais. Japan. Polytechnikums Tokio.]  
(Eingegangen am 17. April.)

Wir zeigten in unserer Abhandlung über Tellursulfoxyd, in diesen Berichten im vorigen Jahre veröffentlicht, dass diese Substanz,  $\text{TeSO}_3$ , die zuerst von Rudolph Weber erhalten wurde, in zwei Modifikationen, einer rothen und einer braunen, existirt. Wir geben jetzt das Resultat einer Prüfung des Selenulfoxyds, die wir ausführten, um zu entscheiden, ob auch dieses in zwei Formen existirt, wie uns dies früher erschienen war.

Weber hat das Selenulfoxyd in Poggendorff's Ann. 156, 531 beschrieben.

Wenn man flüssiges Schwefelsäureanhydrid zu pulverförmigem Selen bringt, so tritt sofort Verbindung unter Erwärmung ein. Das Selen verändert sich, sobald man es mit dem Anhydrid befeuchtet, in eine sehr dicke, dunkelgrüne Flüssigkeit, die in dünnen Lagen durchscheinend ist, während der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid ganz farblos und unverändert bleibt. Nach ungefähr 10 Minuten erstarrt die grüne Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche sich beim Erwärmen nicht mehr verflüssigt. Wir bereiteten es zur Analyse genau in derselben Weise vor, wie das Tellursulfoxyd.

Die Analyse der grünen Substanz ergab Zahlen, die mit Weber's Formel  $\text{SeSO}_3$  stimmen.