

leicht; auch in Mineralsäuren ist sie löslich, z. B. in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In kochendem Wasser ist sie schwer löslich und krystallisirt daraus in haarfeinen Nadelchen.

Mit dieser Verbindung, wie auch mit anderen ähnlichen Condensationen, bin ich jetzt beschäftigt, und hoffe ich, die Resultate dieser Untersuchungen in Kurzem mittheilen zu können.

Universitätslaboratorium zu Upsala, Mai 1897.

216. Emil Votoček: Condensation des Methylfurols mit Phloroglucin.

(Eingegangen am 27. April.)

Gelegentlich einer Darstellung von Methylfurol fand ich, dass dieser Aldehyd in Gegenwart von 12-procentiger Salzsäure mit Phloroglucin leicht reagirt und dabei ein zinnberrothes Condensationsproduct liefert. Ich stellte mir die Aufgabe, die dabei stattfindende Reaction einem eingehenden Studium zu unterwerfen, um zu sehen, ob es etwa möglich wäre, dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Methylpentosen (Rhamnose etc.), aus denen der genannte Aldehyd durch Destillation mit Säuren entsteht, anzuwenden. Bald darauf erfuhr ich aus dem Originale der Mittheilung von Welbl und Zeisel¹⁾, dass diese Forscher zum ersten Male das verschiedene Verhalten des Methylfurols (aus Rhamnose) und des Furols gegen Phloroglucin constatirten, nämlich dass Methylfurol kein dunkelgefärbtes (für Furol charakteristisches) Product liefert.

Herr Prof. Zeisel hatte die Liebenswürdigkeit, mir dieses Thema zur freien Bearbeitung zu überlassen, und ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Durch vorläufige Versuche habe ich constatirt, dass die Zersetzung der Rhamnose durch 12-procentige Salzsäure genügend gleichmässig verläuft, um eine analytische Verwerthung zu gestatten.

Darstellung von Methylfurol.

Je 40 g Rhamnose (aus »Resina quercitri« nach Kruis dargestellt) wurden mit 12-procentiger Salzsäure auf einem Chlorcalciumbade unter constanter Wasserzufuhr so destillirt, dass das Niveau im Kolben fast unverändert blieb. Nach etwa 6 Stunden wurde die

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1895.

Destillation beendet und das Destillat auf bekannte Weise (Aus-salzen etc.) verarbeitet. Die Ausbeute an reinem (bei 182–184° uncorr. sied.) Methylfurol betrug 10 pCt. der angewandten krystallisirten Rhamnose, gegen 6 pCt., die Maquenne mit 20-procentiger Schwefelsäure erhielt. Methylfurol zeigt in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mit Phenolen etc. Färbungen, deren schärfste mit α -Naph-tol (intensiv carmin-violet) und Carbazol (scharlachroth) auftreten. Es beruhen also die Farbenreactionen der Rhamnose höchst wahr-scheinlich auf der Bildung von Methylfurol.

Condensation mit Phloroglucin.

Es wurde zu allen Versuchen ausschliesslich nach Skraup'scher Methode (Ueberführung in Carbonsäure) gereinigtes, diorescinfreies Phloroglucin angewendet. Um den Mechanismus der Reaction zu er-klären, war es wichtig, zu finden, in welchem molekularen Verhält-nisse die Condensation stattfindet. In der betreffenden Versuchsreihe wurden $\frac{1}{10}$ n. Lösungen des Aldehydes mit $\frac{1}{20}$ n. Lösungen des Phenols zusammengebracht und mit soviel Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 12 pCt. HCl enthält. Nach 48 Stunden wurden die Nieder-schläge filtrirt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure-Reac-tion gewaschen, getrocknet und gewogen. Die hellgelben Filtrate wurden auf die Anwesenheit von Aldehyd bezw. Phenol geprüft.

Es wurde Folgendes constatirt: 1. Ein Mol. Methylfurol braucht zur Condensation weniger, als 1 Mol. Phloroglucin. 2. Werden 4 Mol. Aldehyd mit 3 Mol. Phloroglucin condensirt, so bleibt im Filtrate nur sehr wenig des ersteren zurück. 3. Neben dem in Wasser unlöslichen Hauptproducte entstehen immer lösliche Nebenproducte. 4. Bei vorwaltendem Phloroglucin erhält man mehr des unlöslichen Productes, als umgekehrt.

Welbl und Zeisel haben gezeigt, dass das Furolphloroglucid an Gewicht zunimmt, wenn man das Trocknen in Luft vornimmt, und haben deshalb in einer Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet. Meine Ver-suche bewiesen, dass dies auch beim Methylfurolerivate der Fall ist. Es wurden vorher in Wasserstoff bei 110° getrocknete Condensationspro-ducte im Luftstrome auf dieselbe Temperatur solange erhitzt, bis keine Gewichtszunahme mehr eintrat, und dabei bei verschiedenen Producten Gewichtszunahmen von 0.79–1.5 pCt. constatirt. Aus diesem Grunde wurden alle Condensationsproducte in inerten Gasen getrocknet.

Besonders wichtig für die analytische Verwerthung der Conden-sation sind bei überschüssigem Phloroglucin ausgeführte Versuche. In der folgenden Reihe wurden die Niederschläge stets nach 48 Stunden in Asbeströhrchen filtrirt (der Asbest wurde vorher sorgfältig mit Salzsäure präparirt) etc.:

Ver- such	Angewendet g:		Ald.: Phlor	Volum der Flüssig- keit.	Trock- nen	Product	Factor
	Aldehyd	kryst. Phlor.					Product: Aldehyd
No. 9	0.2425	0.7275	1:3	200 ccm	CO ₂	0.4678	1.929
» 10	0.2553	0.7659	»	»	H	0.4922	1.927
» 15	0.2112	0.5988	1:2.8	»	»	0.4035	1.911
» 16	0.2666	0.7515	»	»	»	0.5179	1.942
» 17	0.2594	0.7487	1:2.9	»	»	0.5008	1.930
» 18	0.3095	0.9034	»	»	»	0.6031	1.948
» 27	0.2857	0.8569	»	»	»	0.5490	1.922
» 28	0.3050	0.9154	»	»	»	0.5917	1.940

Wie ich schon oben bemerkte, nehmen die in Wasserstoff getrockneten Niederschläge an Gewicht zu, wenn man sie in Luft weiter erhitzt. Mit dieser Thatsache stehen folgende Zahlen in vollem Einklang:

No. 19	0.2056	0.6004	1:2.9	200 ccm	Luft	0.4018	1.954
» 20	0.2740	0.7535	1:2.7	»	»	0.5393	1.968

Man sieht aus der obigen Tabelle, dass das Verhältniss Furol: Product genügend constant ist, wenn man mit Aldehyd-Mengen arbeitet, die sich in gewissen Grenzen bewegen. War weniger, als etwa 0.7 g vorhanden, so fiel der Factor niedriger aus, vielleicht in Folge einer Vermehrung löslicher Nebenproducte. Umgekehrt wird die Menge des Aldehydes ceteris paribus erhöht, so steigt auch der Factor Product: Aldehyd.

Durch eine verbesserte Trockeneinrichtung bin ich zu sehr gleichmässigen Zahlen gelangt. Die Niederschläge wurden auf Papierfiltern abgesogen etc. und in einem Blechgefäss in schnellem Wasserstoff-Strome bei 110° getrocknet. Das Trocknen geht bei dieser Einrichtung sehr rasch vor sich, und die Niederschläge behalten stets ihre helle Farbe, was beim Trocknen in Asbest-Röhrchen nicht immer der Fall ist. —

Versuch.	Ald.	Phlor.	Ald.: Phlor.	Dauer der Einwirkg.	Volum der Flüssig- keit.	Trocknen	Factor
							Product Aldehyd
No. 39	0.050	0.150	1:3	48 St.	200 cm	in H	1.800
» 40	0.050	0.150	»	»	»	»	1.800
» 41	0.075	0.225	»	»	»	»	1.862
» 42	0.100	0.300	»	»	»	»	1.875
» 43	0.150	0.450	»	»	»	»	1.909
» 44	0.175	0.525	»	»	»	»	1.916
» 45	0.225	0.675	»	»	»	»	1.910
» 46	0.250	0.750	»	»	»	»	1.945

Das gleichmässige Steigen des Factors Product:Aldehyd sieht man am besten, indem man die Aldehydmengen, sowie andererseits das Gewicht

der Producte in ein Coordinatensystem einträgt. Aus der so construirten schwach ansteigenden Curve ergeben sich die richtigsten Factoren zur Umrechnung des Productes auf Methylfurol.

Einwirkung von Diresorcin auf Methylfurol.

Da käufliches Phloroglucin meist durch erhebliche Mengen von Diresorcin verunreinigt ist, habe ich auch die Condensationsfähigkeit des letzteren geprüft. Es stellte sich heraus, dass sich Diresorcin in Gegenwart von 12-procentiger Salzsäure nur äusserst schwer mit Methylfurol condensirt.

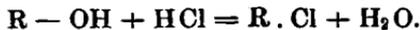
Pyrogallol giebt unter ähnlichen Umständen schwierig ein gelbbraunes, harziges Resorcin, dagegen leichter ein schön carminrothes Condensationsproduct.

Ueber Methylfurolphloroglucid.

Die zinnoberrothe Farbe des frisch erhaltenen Condensationsproductes geht nach einiger Zeit in eine braunrothe Nüance über. Durch Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure im Filtrate wird die Farbe der Producte heller, und stellen dieselben — gleichviel ob das Trocknen in Wasserstoff oder in Luft vorgenommen war — alsdann eine hell ockergelbe Substanz vor. Werden dagegen die braunrothen Niederschläge ohne Waschen abgesogen, eventuell noch mit 12-procentiger Salzsäure von der Mutterlauge befreit und dann auf Thon getrocknet, so bewahren sie ihre ursprüngliche Farbe und enthalten Chlor in einer durch Wasser als Salzsäure leicht abspaltbaren Form. So gab ein Präparat 2.28 pCt., ein anderes nur 1.7 pCt. Chlor an Wasser ab, also nicht constante Mengen. Was die Bindung betrifft, mit welcher das Chlor-Atom mit dem Moleküle zusammenhängt, so sind die mit Wasser nicht gewaschenen Producte entweder durch Wasser leicht dissociirbare Additionsproducte, oder es sind Chloratome an die Stelle eines oder mehrerer Hydroxyle eingetreten. Für diese Anschauung spricht besonders die auffällige Analogie mit dem von Hesse¹⁾ beschriebenen Triphloroglucidchlorid, $C_{18}H_{13}ClO_6$, welches durch innere Condensation von 3 Mol. Phloroglucin unter Mitwirkung von 1 Mol. Salzsäure und Austritt von 3 Mol. Wasser entsteht. Dieser Körper ist orangeroth und wird langsam durch kaltes, schnell durch warmes Wasser in Salzsäure und ein gelbes Triphloroglucid nach der Gleichung $C_{18}H_{13}ClO_6 + H_2O = HCl + C_{18}H_{14}O_7$ zerlegt. Aus dieser Analogie kann man schliessen, dass das Chlor im Methylfurolphloroglucid an den Phloroglucinkern gebunden ist. Mit beiden obigen Erklärungen steht meine Beobachtung völlig in Einklang: Die in Wasserstoff getrockneten, hell-ockergelben, ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 334—336.

waschenen Producte werden sofort braunroth, wenn man sie mit einer genügenden Menge concentrirter Salzsäure versetzt. Es findet dabei offenbar Rück-Addition der Salzsäure, welche durch das Waschen entfernt wurde, oder aber die folgende Reaction statt:



Noch auffallender ist dieser Farbenumschlag bei dem Methylfurolesorcid, welches nach dem Waschen mit Wasser orangegebläut ist und mit Salzsäure zusammengebracht sofort wieder die schön carminrothe ursprüngliche Farbe annimmt. Das Methylfuroolphloroglucid löst sich leicht in Alkohol (worin das entsprechende Furolderivat unlöslich ist), ferner in wässrigen Alkalien, ja sogar in wässrigen Lösungen von reinen Alkalicarbonaten. Das Furoolphloroglucid ist nach Welbl und Zeisel in Alkalien unlöslich. Die genannten Eigenschaften wird man wahrscheinlich zur Trennung der beiden Phlorogluclide verwerthen können, und ich bin mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt. Die leichte Löslichkeit in Alkalien spricht für freie Hydroxyle in dem Moleküle des Phlorogluclides, und es ist diese Annahme noch durch Bildung eines Benzoylderivates bestätigt worden.

Zum Zwecke der Elementaranalyse wurden Präparate bei Einhaltung verschiedener Verhältnisse der Componenten dargestellt.

Präparat No. 33. Angewandt 4 Mol. Aldehyd, 3 Mol. Phloroglucin, 12-procentige Salzsäure. Nach 48 Stunden mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure im Filtrate gewaschen, auf Thon, dann in einer Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet.

Präparat No. 38. Ebenso dargestellt wie No. 33.

Präparat No. 37. Angew. auf 1 Th. Methylfurole 3.1 Th. Phloroglucin. Sonst wie oben.

Präparat No. 20. Angew. auf 1 Th. Methylfurole 2.9 Th. Phloroglucin. Getrocknet in Luft.

Die Oxydabilität des Phlorogluclides beim Trocknen in Luft wird in dem Mindergehalte an Kohlenstoff und Mehrgehalte an Sauerstoff im Vergleich zu den folgenden Analysen der in Wasserstoff getrockneten Producte wahrgenommen. Das Präparat No. 20 ergab nämlich

C 63.71, 63.81, H 5.06, 5.15 pCt.

Die Zahlen, welche die in Wasserstoff getrockneten Präparate lieferten, stimmen mit der theoretischen Zusammensetzung eines Condensationsproductes, welches entweder

- I. aus 4 Mol. Methylfurole + 3 Mol. Phloroglucin unter Austritt von 2 Mol. Wasser, oder
 II. » 7 » » + 6 » Phloroglucin unter Austritt von 3 Mol. Wasser

entstand, gut überein. Ein nach Schema I entstehendes Product würde theoretisch 64.45 pCt. C, 4.86 pCt. H, 30.69 pCt. O verlangen, ein nach

II sich bildendes 64.37 pCt. C, 4.82 pCt. H, 30.81 pCt. O. Gefunden wurde bei der Analyse verschiedenartig dargestellter Präparate:

	Präparat No. 33.			Präp. No. 38.	Präp. No. 37.	
	I	II	III		V	VI
C	64.67	64.66	—	64.77	64.18	64.28
H	—	5.23	5.29	5.24	5.52	5.23
O (Diff.)	—	30.11	—	29.99	30.30	30.49

Trotzdem will ich den erwähnten Analysen nicht mehr Bedeutung beilegen, als sie verdienen, da den Condensationsproducten wichtige Kriterien der Reinheit überhaupt fehlen. Sie können weder krystallisirt erhalten noch durch Fällung gereinigt werden. Der Schmelzpunkt fehlt ebenso.

Ich beschäftige mich gegenwärtig mit dem Studium der Derivate des Methylfurolophloroglucides, um zu krystallisirten Körpern zu gelangen, und hoffe, dass es auf diesem Wege möglich sein wird, die Constitution und Molekulargrösse der Muttersubstanz zu bestimmen. Die

Benzoylirung des Phloroglucides

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode vorgenommen und das überschüssige Benzoylchlorid sorgfältig entfernt. Der Körper hat eine helle graugelbe Farbe und unterscheidet sich von der Muttersubstanz durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und wässrigen Alkalien, ferner durch die Löslichkeit in Xylol u. a. Die Benzoylirung mit Benzoësäureanhydrid führte zu harzigen Producten.

In einer späteren Mittheilung will ich darüber mehr berichten.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Stud. chem. Otakar Laxa, der mich bei der Darstellung der Ausgangsproducte wesentlich unterstützt hat, meinen besten Dank.

Anorg.-anal. Laborat. der böhm. technischen Hochschule Prag.

217. Heinrich Biltz: Dijodacetylen und Tetrajodäthylen.

(Eingegangen am 20. Mai 1897.)

Dijodacetylen $CJ:CJ$ und sein Dijodadditionsproduct, das Tetrajodäthylen $CJ_2:CJ_2$, sind bisher nicht ganz leicht zugängliche Körper. Ersteres ist, wie es scheint, bisher überhaupt noch nicht in reinem Zustand dargestellt worden. Eine wohlfeile Methode ihrer Darstellung und eine Untersuchung ihrer Eigenschaften, zu der ich mich mit Herrn Dr. St. Werner¹⁾ vereinigt hatte, seien im Folgenden gegeben.

¹⁾ Stephan Werner, Ueber die Einwirkung von Jod auf Calciumcarbid. Diss., Greifswald 1897.