

Bildung von Methylglyoxalbenzosazon aus Acetol.

10 ccm rohe Acetollösung (s. oben) wurden mit 40 ccm Wasser und 1 g Benzhydrazid versetzt und letzteres durch Erwärmen gelöst. Die Flüssigkeit wurde in 2 Theile getheilt und der eine durch Zusatz von 3 Tropfen 45-proc. Natronlauge alkalisch gemacht, der andere mit 0.5 ccm 50-proc. Essigsäure angesäuert. Nach 1½-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich aus der noch immer alkalischen Lösung 0.2 g Methylglyoxalbenzosazon abgeschieden, aus der essigsäuren nur 0.05 g. Beide zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 252°.

6. C. Harries: Ueber die Aufspaltung des Sylvans zum Aldehyd der Lävulinsäure, Pentanonal.

Untersuchungen über Bestandtheile des Buchentheers. I.

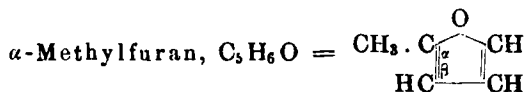
[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus dem leichtflüchtigen Antheil der Theeröle von *Pinus sylvestris* hat Atterberg¹⁾ vor längerer Zeit einen Körper isolirt, für welchen er die Formel C_5H_6O aufstellte. Er erkannte ihn als Methylfuran und legte ihm den Namen »Sylvan« bei.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Zuckeröle haben E. Fischer und Laycock²⁾ die Mittheilung gemacht, dass auch Dimethylfuran und höher methyirte Furane im Vorlauf des Holztheers enthalten sind.

Ich habe nun gefunden, dass der Körper, den Atterberg wahrscheinlich unter den Händen gehabt hat, auch aus dem von 60–70° siedenden Bestandtheil des Buchentheerkreosots gewonnen werden kann. Die Theorie lässt zwei isomere Monomethylfurane voraussehen, ein α - und ein β -Methylfuran. Durch die später beschriebene Aufspaltung zum Aldehyd der Lävulinsäure ist die Constitution des Sylvans erklärt, es ist das α -Methylfuran.



Folgendes Verfahren hat sich für die Isolirung dieser Substanz als geeignet erwiesen. Der bis 70° siedende Vorlauf des Buchentheeröles, 150 kg Theer lieferten ca. 10 kg davon, wird zur Entfernung der Aldehyde und Ketone mit Natriumbisulfid erschöpfend behandelt,

¹⁾ Diese Berichte 13, 879.

²⁾ Diese Berichte 22, 101.

wozu bei 10 kg etwa 12 kg einer 40-procentigen Lösung erforderlich sind. Dann wird der übrig bleibende Antheil, um die Säuren zu entfernen, mit etwa 10 kg einer 10-procentigen Natronlauge geschüttelt, der Rückstand mit Kaliumcarbonat getrocknet. Es verbleiben etwa 5 kg einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Nun wird vermittelst eines 15-kugligen Le Bel'schen Colonnenapparates fractionirt, dabei gehen unter 60° etwa 1.2 kg, von 60—70° 1.4 kg und oberhalb 70° die andere Menge, ca. 2.4 kg, über.

Die von 60—70° siedenden Oele enthalten das Sylvan, sind aber, wie schon Atterberg angiebt, selbst durch oft wiederholte fractionirte Destillation nicht zu trennen. Nun sind in dieser Fraction ausser dem Methylfuran auch Säureester und Acetylen-derivate enthalten. Atterberg hat das Sylvan, um es zu reinigen, über metallischem Natrium destillirt. Ich beobachtete, dass dieses Metall zunächst nur träge auf die von 60—70° siedende Fraction einwirkt; in Folge dessen schien die Destillation über Natrium an sich nicht zu genügen, um die mit demselben reagirenden Bestandtheile herauszuschaffen. Kocht man die Fraction 60—70° mit einem Ueberschuss an Natrium auf dem Wasserbade am Rückflusskühler längere Zeit, so findet allmählich eine immer lebhafter werdende Einwirkung statt; es scheiden sich grosse Mengen von braunen festen Natriumverbindungen, Natracetessigester, Natracetylene u. s. w., aus. Destillirt man dann das unangegriffene Oel über den festen Bestandtheilen auf dem Wasserbade ab und wiederholt das Kochen mit Natrium mehrfach, so findet man schliesslich einen Punkt, wo das Natrium auch nach längerem Kochen blank und die Flüssigkeit farblos bleibt. Um 500 g Rohöl erschöpfend zu behandeln, habe ich bei 15-stündigem Kochen im Durchschnitt 50 g Natrium verbraucht; die geringste Menge war 30 g, die grösste 100 g. Man gewinnt bei Anwendung von 30 g Natrium etwa 350 g eines farblosen Liquidums. Nunmehr wird abermals im Colonnenapparat fractionirt, und hierbei ergibt sich das überraschende Resultat, dass der Siedepunkt des Oeles fast constant ist; die grösste Partie (gegen 300 g) siedet bei 65° unter 759 mm Druck (Thermometer ganz im Dampf), ein kleiner Teil von 62—64° und ebenso wenig von 66—68°. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass es bei Destillationen mit der Le Bel'schen Colonne ausserordentlich auf Innehaltung gleicher Temperatur — man umgiebt den ganzen Apparat zweckmässig mit einem gleich hohen Schutzmantel — und langsames tropfenweises Destilliren ankommt.

Atterberg hat für sein Sylvan den Sdp. 63.5° angegeben; er hat folgende analytischen Belege mitgetheilt:

Ber. für C ₅ H ₆ O.	Sdp. 59—60°,	63—63.5°,	63.5—64°.
Proc. C 73.17.	Gef. 72.04,	73.50,	74.71.
H 7.32.	9.02,	8.78,	8.32.

Man bemerkt in denselben mit steigendem Siedepunkt eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes. Ich habe folgende Zahlen bestimmt, welche mir anzuzeigen scheinen, dass ich ein reineres Product unter den Händen hatte :

I. 0.2738 g Sbst. : 0.73 g CO₂, 0.204 g H₂O.

II. 0.2814 g Sbst. : 0.749 g CO₂, 0.2118 g H₂O.

Ber. für C₅H₆O.

Sdp. 65°

Proc. C 73.17,

H 7.32.

Gef. » I. 72.71, II. 72.59, I. 8.27, II. 8.36.

Es fällt auf, dass auch bei meinen Analysen der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde. Dieser Umstand lässt sich vielleicht auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes zurückführen. Die Menge desselben kann aber nur gering sein, da bei der später beschriebenen Analyse des Sylvans durch Aufspaltung mit verdünnter Salzsäure kein kohlenwasserstoffartiger Körper als Rückstand beobachtet werden konnte. Das spec. Gew. fand Atterberg zu 0.887; ich bestimmte dasselbe zu 0.827 bei 18°, bezogen auf Wasser von 18°. Im Uebrigen kann ich die Angaben Atterberg's über die Eigenschaften des Sylvans bestätigen. Es ist eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, welche sich bei 24-stündigem Stehen hellgelb färbt. Diese gelbe Farbe kann man durch Zusatz einer ganz geringen Menge alkoholischer Salzsäure sofort entfernen. Mit rauchender Salzsäure geht es dagegen alsbald in tiefbraune harzartige Producte über; ebenso verhält es sich gegen concentrirte Natronlauge. Ein festes Additionsproduct von Salzsäure konnte ich nicht gewinnen. Einen mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt es smaragdgrün.

Analyse des Sylvans durch Aufspaltung mittels verdünnter wässriger Salzsäure.

Paal¹⁾ und Dietrich haben gezeigt, dass symmetrisches Dimethylfuran beim Erhitzen mit ganz verdünnter, wässriger Salzsäure im Rohr auf 170° zu Acetylaceton aufgespalten wird.

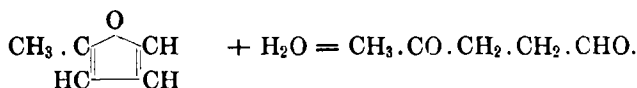
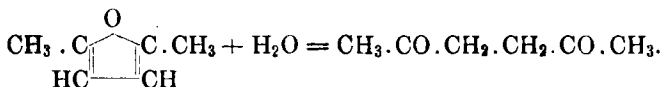
Diese Methode wandten E. Fischer²⁾ und Laycock zur Analyse des Zuckeröls an; sie erhitzen die um 94° siedende, von Ketonen und Säuren befreite und mit Natrium behandelte Fraction mit ganz verdünnter Salzsäure auf 170° und filtrirten von unangegriffenen Oelen. Aus der wässrigen Lösung konnten sie das Acetylaceton durch Kaliumcarbonat abscheiden. Laycock³⁾ hat dann später noch die um 115° siedenden Oele auf gleiche Weise untersucht und dabei das Methylacetylaceton entdeckt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1085.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Ann. d. Chem. 258, 230.

Wenn das Dimethylfuran Acetonylaceton liefert, muss das Methylfuran bei analoger Behandlung einen Körper, der die Eigenschaften eines Ketoaldehyds besitzt, ergeben:



Zunächst bestimmte ich die Grenztemperatur für die Aufspaltung des Sylvans mit angesäuertem Wasser. Dabei ergab sich, dass dasselbe bei 170°, der von Paal für das Dimethylfuran gewählten Temperatur, vollständig zersetzt wird. Die Einwirkung beginnt bei 105° und verläuft bei 120° quantitativ. Ueber 130° treten grössere Zersetzungen ein. Hierbei möchte ich hervorheben, dass mir der von E. Fischer beschriebene Schüttelofen für Einschlussröhren grosse Dienste geleistet hat; denn während 10 g Sylvan mit 30 g durch Salzsäure angesäuertem Wasser ohne Schütteln 24 Stunden auf 120° erhitzt, noch nicht vollständig umgesetzt waren und kaum 2 g davon in Lösung gingen, benötigte ich beim Erhitzen der nicht mit einander mischbaren Flüssigkeiten unter Schütteln bei sonst gleicher Behandlung nur 12 Stunden, um eine vollständige Veränderung des Sylvans zu erzielen. Hierbei gingen 5.5 g in Lösung und 4.5 g wurden in ein schweres, hellbraunes, in Wasser zu Boden sinkendes Oel verwandelt. Sowohl die in Lösung gegangenen wie die vom Wasser nicht aufgenommenen Antheile besitzen die Eigenschaften der Aldehyde, indem sie Fehling'sche Flüssigkeit stark reduciren und sich dadurch charakteristisch erweisen, dass sie mit Ammoniak und Essigsäure gekocht einen mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn stark kirschroth färben. Sie zeigen also die bekannte Pyrrolreaction an, woraus man schliessen kann, dass in den Aufspaltungsproducten die Gruppe

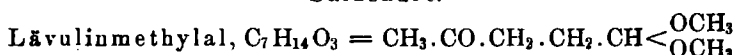


intact erhalten ist.

Bei weiterer Bearbeitung zeigte es sich aber, dass sowohl der in Lösung gegangene Antheil, den man durch Natriumsulfat aussalzen kann, als der von Wasser nicht aufgenommene bereits Condensationsproducte des Pentanonals sind, welch' letzteres sich bei dieser Methode nur in kleiner Menge bildet. Die Untersuchung dieses Theiles der Aufspaltungsproducte ist noch nicht abgeschlossen worden.

Für die Isolirung des Aldehyds der Lävulinsäure hat sich folgendes Verfahren als brauchbarer erwiesen.

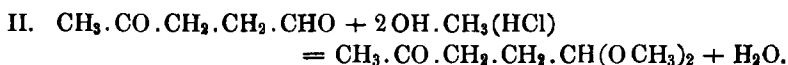
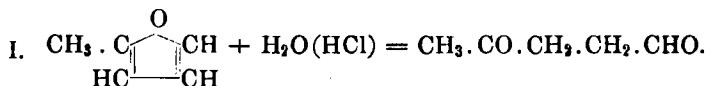
Aufspaltung des Sylvans mit absolut methylalkoholischer Salzsäure.



Viel leichter nämlich als durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser wird das Sylvan durch verdünnte, absolut methylalkoholische Salzsäure umgewandelt. Schwefelsäure wirkt viel langsamer. Lässt man eine solche Lösung nur einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, so bemerkt man eine Veränderung, indem eine Probe davon, in geeigneter Weise behandelt, deutliche Reduction von Fehling'scher Flüssigkeit und die Pyrrolreaction anzeigt.

Schneller geht die Aufspaltung beim Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vor sich. Beim Erhitzen im Rohr über 120° verharzt die Substanz. Das Product, welches man bei dieser Methode erhält, ist aber nicht der freie Aldehyd, sondern sein Methylalderivat. Diese Reaction ist wohl so zu erklären, dass die kleinen Mengen Wasser, welche auch dem absoluten Methylalkohol anhaften, unter dem Einfluss der Salzsäure zunächst aufspaltend einwirken und der Aldehyd in statu nascendi durch den Methylalkohol acetalisirt wird. Die regenerirten kleinen Mengen Wasser können nun von Neuem mit dem noch unangegriffenen Sylvan in Wechselwirkung treten.

Dieser Vorgang wird in folgenden Formeln wiedergegeben:



500 g Sylvan werden in 1500 ccm Methylalkohol gelöst, dazu ca. 20 g einer frisch bereiteten, 80-proc., methylalkoholischen Salzsäure gegeben, und diese Mischung ca. 24 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Man thut gut, den Kühler wegen der Flüchtigkeit des Sylvans oben zu verstopfen, doch muss man dann von Zeit zu Zeit den Stopfen etwas lüften, damit das sich nebenbei bildende Chlormethyl entweichen kann. Die dunkelbraune Lösung wird nun unter Kühlung in das halbe Volumen Wasser gegossen, mit Kaliumcarbonat entsäuert und getrocknet. Dann wird der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt, der Rückstand nochmals mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute an Rohöl beträgt ca. 80 pCt. Man beobachtet 2 Fractionen: bei 10 mm Druck destillirt eine leichtbewegliche Flüssigkeit von 60—110°, das Lävulinmethylal, dann steigt das Thermometer schnell bis 180°, und nun

gehen bis 220° dickflüssige Oele, welche auch noch acetalartigen Charakter besitzen, über. Dieselben sind vielleicht Polymerisations- oder Condensations-Producte des Lävulinacetals.

Die Fraction von 60—110° lässt sich leicht reinigen; bei zweimaligem Fractioniren erhält man einen durchaus constanten Siedepunkt und eine wasserklare, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich brenzlichem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 17 mm Druck bei 87—88°, unter 13 mm bei 79—80°. Das spec. Gewicht ist 0.9684 bei 18°, bezogen auf Wasser von 18°. Das Methylal ist reichlich in kaltem Wasser löslich, 1 g wird von ca. 6 g vollständig bei Siedehitze aufgenommen; mit Alkohol, Aether etc. ist es in jedem Verhältniss mischbar. Beim Kochen mit Alkalien bleibt es fast ganz unangegriffen; so erklärt es sich, dass Fehling'sche Flüssigkeit bei starkem Kochen erst nach längerer Zeit schwach reducirt wird. Ammoniakalische Silberlösung liefert dagegen schon in der Kälte einen Silberspiegel. Die Substanz ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, die Condensationsproducte dagegen viel schwerer.

0.2608 g Sbst. (bei 79—80° unter 13 mm sied. Oel): 0.2267 H₂O, 0.5514 CO₂.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 57.53, H 9.59.

Gef. » 57.66, » 9.65.

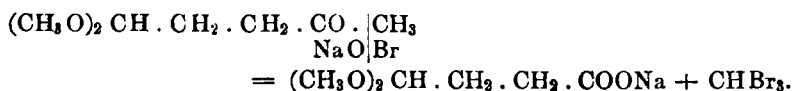
Das Methylal liefert mit essigsauerm Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon, welches bei mehrtägigem Stehen krystallisirt, aber dabei in das später zu beschreibende Phenylmethyldihydropyridazin vom Schmp. 197° übergeht.

Das Oxim ist ebenfalls bisher nur als Oel erhalten worden.

Beim Stehen mit geringen Mengen einer Säure polymerisirt es sich und geht dabei in ein bei 180—220° im Vacuum siedendes, in Wasser unlösliches Oel über: dasselbe, welches oben schon erwähnt ist. Durch Behandlung des Körpers mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in ätherischer Lösung gewinnt man einen festen gelben Körper, der noch nicht näher untersucht wurde.

Alkalische Permanganatlösung oxydirt sofort unter Bildung von Braunstein.

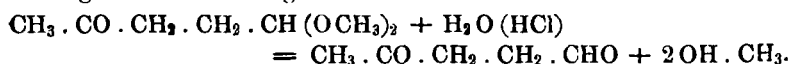
Nimmt man das Methylal in Wasser auf und versetzt mit alkalischer Bromlösung, so bemerkt man alsbald die Abscheidung von Bromoform. Ich habe diese Reaction, die allem Anschein nach ganz glatt verläuft, genauer untersucht, doch bis jetzt das Endproduct, welches nach folgender Gleichung entstehen und das Methylal des Halbaldehyds der Bernsteinsäure sein sollte, nicht in reinem Zustande isoliren können:



Ich hoffe darüber bald Näheres berichten zu können.

Lävulinacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \text{C}_2\text{H}_5)_2$. Dasselbe entsteht beim Kochen des Sylvans in absolut alkoholischer Lösung unter den vorhin geschilderten Versuchsbedingungen, doch geht die Bildung dieses Körpers nicht so glatt von statten, auch die Ausbeute ist schlechter. Der Siedepunkt liegt unter 11–12 mm Druck bei 92–93°. Es ist farblos, stark lichtbrechend, von angenehmem Geruch, in Wasser viel schwerer löslich, als das Methylal, und wird demgemäss zum freien Aldehyd viel schwerer verseift als dieses. Ich habe deshalb das Methylal zur weiteren Bearbeitung vorgezogen.

Lävulinaldehyd, Pentanonal, $\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Das Methylal wird nur in geringem Maasse beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure angegriffen. Mit sehr verdünnter Salzsäure geht die Verseifung indessen leicht von statten:



10 g Methylal werden in 60 ccm Wasser heiss gelöst, dazu 3 g einer 40-procentigen Salzsäure gegeben und diese Mischung am Rückflusskühler 10 Minuten tüchtig gekocht. War das Ausgangsmaterial rein, so tritt kaum eine Färbung ein, bei Anwesenheit geringer Quantitäten von Polymerisationsproducten beobachtet man eine Gelb- oder Braunfärbung. Nach dem Kochen wird schnell abgekühlt und von kleinen Mengen in Wasser unlöslicher Oele filtrirt. Neutralisirt man nun die farblose Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat, so wird dieselbe alsbald tiefroth, der Aldehyd condensirt sich, und es scheidet sich nur das Condensationsproduct als dickes rothes Oel ab; Calciumchlorid oder Natriumsulfat salzen nicht aus. Nun habe ich ermittelt, dass, wenn die Reactionsflüssigkeit nicht mit Kaliumcarbonat, sondern mit Natriumbicarbonat vorsichtig neutralisirt wird, hinterher der Aldehyd als farblose Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat abgeschieden werden kann. Hierbei gebraucht man aber noch die Vorsicht, die Lösung vorher mit absolutem Aether zu überschichten und bei jedesmaligem Zusatz des Kaliumcarbonats den frei werdenden Aldehyd damit auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, Ausbeute 4.5 g, welches im Vacuum unter 12 mm Druck bei 70°, unter 8.5 mm bei 66° (Thermometer ganz im Dampf) constant siedet. Unter gewöhnlichem Druck geht die Substanz, mit geringer Zersetzung, bei 186–188° über, und das Destillat färbt sich hellbraun. Das Pentanonal ist ein leicht bewegliches, absolut farbloses, lichtbrechendes Liquidum, von nicht unangenehm aldehydartigem, etwas stechendem Geruch. Es erstarrt noch nicht bei –21°. Das specifische Gewicht habe ich zu 1.0156 bei 16° ermittelt; das zugehörige Pentanonol, der Acetopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, besitzt nach Lipp¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 22, 1197.

das spec. Gewicht 1.01586 bei 0°. Der Lävulinaldehyd ist in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol, Aether mischbar; mit Wasserdampf ist er flüchtig. Fehling'sche Lösung reducirt er in der Kälte augenblicklich, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Mit concentrirter Natronlauge färbt er sich alsbald tiefbraun, mit concentrirter Schwefelsäure roth. Der Aldehyd greift die Haut stark an und ätzt dieselbe dunkelroth.

I. 0.1536 g des bei 66° bei 8.5 mm Druck siedenden Oeles gaben: 0.3376 CO₂, 0.1148 g H₂O.

II. 0.218 g Sbst.: 0.1639 g H₂O, 0.4752 g CO₂.

Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. I. 59.94, II. 59.60, I. 8.30, II. 8.35.

Das Pentanonol ist in reinem Zustande durchaus beständig und hält sich Wochen lang unverändert.

Oxydation des Lävulinaldehyds.

1 g Aldehyd wird mit 3—4 g frisch gefällten Silberoxyds und 20 g Wasser 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man bemerkt dabei starke Reduction des Silberoxyds, dann wird heiss filtrirt; aus dem Filtrate scheiden sich sofort reichliche Mengen eines in weissen Blättchen krystallisirenden Silbersalzes aus. Dieselben zeigen die Löslichkeitsverhältnisse des lävulinsäuren Silbers in Wasser, welches Conrad¹⁾ bei 17° zu 1:150 bestimmt hat, indem sich 0.2574 g bei 17—18° in ca. 38—39 g Wasser lösen.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes. 0.1228 g Sbst.: 0.0788 g AgCl.

Ber. für C₅H₇O₃Ag: Ag 48.43, gef. 48.29.

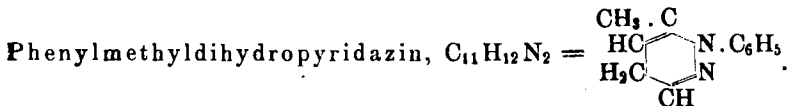
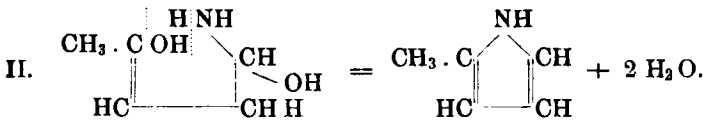
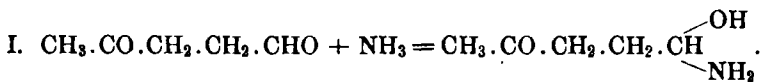
Zur weiteren Charakterisirung wurde das Silbersalz mit verdünnter Salzsäure entsilbert, das Filtrat eingeeengt, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure versetzt; es schied sich das schöne, bei 108° schmelzende Phenylhydrazon der Lävulinsäure, welches E. Fischer²⁾ beschrieben hat, aus.

Verhalten des Pentanonals gegen Ammoniak.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Aldehyds unter Kühlen Ammoniakgas ein, so bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, der an sich die Pyrrolreaction nicht ergiebt. Derselbe ist wahrscheinlich das Aldehyd-Ammoniakadditionsproduct. Kocht man dasselbe in wässriger Lösung mit Essigsäure oder unterwirft man es der trocknen Destillation, so gewinnt man ein Oel vom Siedepunkt 147°, welches einen mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn stark kirschroth färbt und mit α -Methylpyrrol identisch ist. Die Reaction wird in folgender Gleichung ausgedrückt:

¹⁾ Diese Berichte 11, 2179.

²⁾ Ann. d. Chem. 236, 146.



Das Pentanonal bildet kein Dihydrzon, sondern geht mit 1 Mol. Phenylhydrazin gleich Ringschluss ein. Versetzt man die wässrige Lösung des Aldehyds mit essigsauerm Phenylhydrazin, so fällt ein gelbes Oel aus, das bei einigem Stehen fest wird. Man erhält dasselbe sofort in krystallinischem Zustand, wenn man dem Reaktionsgemisch einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure zufügt. 1 g des Körpers lässt sich aus ungefähr 50—60 ccm siedenden absoluten Alkohols umkrystallisiren; er schießt dann in feinen weichen Nadeln an, die bei 197° unter Aufschäumen schmelzen. In Wasser und Lignoïn ist er ganz unlöslich.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

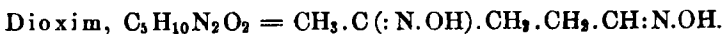
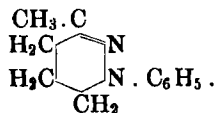
0.1968 g Sbst. : 0.1271 g H₂O, 0.5506 g CO₂.

0.1866 g Sbst. : 24.8 ccm N (14°, 775 mm).

C₁₁H₁₂N₂. Ber. C 76.74, H 6.99, N 16.27.

Gef. » 76.30, » 7.17, » 16.01.

Der Körper besitzt basische Eigenschaften, indem er von Alkalien nicht, von Säuren aber leicht aufgenommen wird. Eine ätherische Lösung desselben liefert, mit Salzsäuregas behandelt, ein weisses krystallinisches Chlorhydrat. Lipp¹⁾ hat aus dem Acetopropylalkohol ein öliges Tetrahydrophenylmethylpyridazin erhalten, dem er folgende Formel beilegt:



Zu seiner Bereitung wird 1 g freier Aldehyd mit 1.4 g (2 Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser vermischt. Dann versetzt man diese Mischung mit einer concentrirten Lösung von Pottasche und nimmt das sich oben abscheidende Oel in Aether auf. Dasselbe krystallisirt beim Trocknen im Vacuumexsiccator zu prächtigen

¹⁾ loc. cit.

weissen, sternförmig angeordneten, dicken Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°. Dieselben sind in heissem Benzol leicht, in Ligroin und Petroläther unlöslich. Von Wasser, Natronlauge, Säuren wird das Oxim sehr leicht aufgenommen; es reducirt erst beim Erwärmen Fehling'sche Flüssigkeit.

Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

0.173 g Sbst. : 31.4 ccm N (18°, 766 mm).

0.2064 g Sbst.: 0.1446 g H₂O, 0.3464 g CO₂.

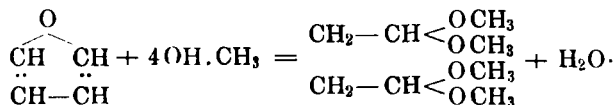
C₅H₁₀N₂O₂. Ber. N 21.53, C 46.16, H 7.70.

Gef. » 21.22, » 45.77, » 7.78.

Das Semicarbazon ist ebenso zu bereiten; es ist ebenfalls sehr leicht in Wasser, aber schwer in Aether löslich und krystallisirt schön.

Die Natriumbisulfitverbindung erhält man durch Schütteln des Aldehyds mit der auf 2 Mol. berechneten Menge Natriumbisulfitlösung. Man verdunstet im Vacuumexsiccator und krystallisirt den Rückstand aus 60-proc. Alkohol um. Der Körper schießt daraus in schönen eisblumenartigen Gebilden an. Mit Ammoniak und Essigsäure gekocht färbt er einen mit Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspann kirschroth.

Es lag nahe, die Reaction, welche den Lävulinlaldehyd in so einfacher Weise ergeben hatte, zu verallgemeinern und vor allem das Furan selbst auf sein Verhalten dabei zu prüfen. Das Furan sollte, unter gleichen Bedingungen in alkoholischer Lösung behandelt, das Diacetal des längst gesuchten Dialdehyds der Bernsteinsäure liefern:



Ich habe mir das Furan nach der im vorigen Jahre von Freundler¹⁾ mitgetheilten vortrefflichen Methode, durch Erhitzen von Brenzschleimsäure im Rohr auf 270°, dargestellt. Das Furan wird weit schwerer aufgespalten als das Sylvan, aber auch hier ist es mir gelungen, dieselbe Umwandlung zu bewirken. Ich habe ein Oel erhalten, welches nach dem Verseifen alle Eigenschaften eines Dialdehyds der Bernsteinsäure, Reduction von Fehling'scher Lösung und Pyrrolreaction beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure, anzeigt. Ich hoffe in Kurzem Näheres darüber berichten zu können.

¹⁾ Compt. rend. d. l'Acad. d. sc. 124, 1157—59.

Auch andere Furanderivate, wie das ebenfalls im Buchentheer vorkommende noch nicht beschriebene β -Methylfuran, weiter das Cumaron, dann auch das Cumalin, werde ich unter gleichen Gesichtspunkten bearbeiten.

7. Walter Beckh: Ueber einige Synthesen mit Chlorfumarsäureester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Sowohl durch die Untersuchungen Michael's¹⁾ und Auwers'²⁾ über die Condensation ungesättigter Säureester mit Natriummalonestern, wie auch durch die von Emery³⁾ veröffentlichte Arbeit über Einwirkung von Chlorbernsteinsäureester auf die letzteren wurde eine Anzahl von Synthesen gesättigter Polycarbonsäuren bekannt. Der Chlorfumarsäureester ist ebenfalls befähigt, ähnlich dem Chlorbernsteinsäureester, in Reaction zu treten. Auf diese Weise entsteht eine Reihe ungesättigter mehrbasischer Fettsäureester, von welchen sich einige unter dem Einfluss von Natriumäthylat zu cyclischen, partiell hydrirten Verbindungen condensiren lassen.

Aethenyltricarbonsäureester und Chlorfumarsäureester.

48 g Aethenyltricarbonsäureester, in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst, wurden unter Kühlung mit einem Aequivalent Natriumäthylat versetzt, und sodann in einem dünnen Strahl 42 g Chlorfumarsäureester zugegossen. Unter bedeutender Erwärmung des Reaktionsgemisches tritt sofortige Abscheidung von Chlornatrium ein. Nachdem zur Vervollständigung der Umsetzung noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wird von der nun nahezu neutral reagirenden Flüssigkeit der grössere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Es scheidet sich hierbei ein schweres dunkelbraunes Oel ab. Dieses wird durch Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Aus dem klaren wässrigen Rückstand lässt sich durch Ansäuern und Ausäthern noch ein zweiter Syrup isoliren, welcher jedoch zum Unterschied vom Hauptproduct eine starke Eisenchloridreaction zeigt; auf diesen Körper soll weiter unten zurückgekommen werden. Das in

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 35, 349.

²⁾ Diese Berichte 24, 307, 2887.

³⁾ Diese Berichte 26, 365.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 3761.