

Säure gefällt und der sehr voluminöse Niederschlag nach dem Trocknen auf Thon aus Alkohol krystallisirt. Die so gewonnene Säure bildet bräunlich gelbe Nadelchen, die bei 202° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Aceton und Eisessig.

0.1265 g Sbst.: 0.214 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.197 g Sbst.: 35.9 ccm N (23°, 735 mm).

C₈H₇O₄N₃. Ber. C 45.93, H 3.35, N 20.10.

Gef. » 46.13, » 3.73, » 19.88.

Ueber die weitere Untersuchung der Säure soll demnächst berichtet werden.

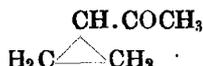
256. Kurt Scheda: Ueber Trihydromethylenfurfuranoxim und sein Salzsäure-Additionsproduct.

[Mittheilung aus dem 1. chemischen Institut der Universität Berlin.][†]

(Eingegangen am 17. März 1903.)

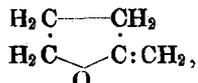
Theoretischer Theil.

W. H. Perkin jun. ist durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigester zu einem Ester der Acetyltrimethylencarbonsäure¹⁾ gelangt. Aus der durch Verseifung daraus entstandenen reinen Säure stellte er dann das Acetyltrimethylen²⁾ dar, dem er folgende Formel giebt:



Es gelang ihm ferner, ein Oxim³⁾ (Schmp. 50—51°) dieser Verbindung zu erhalten.

Interessant war es nun — die Anregung ging von Hrn. Prof. Dr. Harries aus — festzustellen, ob das α-Methylen-tetrahydrofuran (>Trihydromethylenfurfuran<) von Lipp⁴⁾:



mit dem Perkin'schen Acetyltrimethylen thatsächlich identisch ist, wie dieser Forscher annimmt. In diesem Falle müsste sich auch aus

¹⁾ Diese Berichte 16, 2136 [1883].

²⁾ Diese Berichte 17, 1440 [1884].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 865; siehe auch Beilstein I, 1082 (3. Aufl.).

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1196 [1889].

jener Verbindung ein Oxim von gleichem Schmelzpunkt darstellen lassen.

Lipp erhielt das Trihydromethylenfurfuran aus Acetopropylalkohol resp. Brompropylmethylketon, d. h. aus Producten, die unter anderen Versuchsbedingungen, ebenfalls durch Einwirkung von Acetessigester auf Aethylenbromid, und zwar auf dem Wege über den Bromäthylacetessigester, gebildet werden.

Ein Vergleich zwischen Trihydromethylenfurfuran und Acetyltrimethylen, die genau nach den Angaben der genannten Autoren dargestellt wurden, ergab in Wirklichkeit völlige Uebereinstimmung in den äusseren Eigenschaften. Leicht bewegliches, farbloses Oel von angenehmem Geruch und gleichem Sdp. 112–113°.

Es gelang mir nun auch, aus Trihydromethylenfurfuran ein Oxim vom Schmp. um 50° zu erhalten. Mithin ist es unzweifelhaft, dass das sogenannte »Acetyltrimethylen« mit obiger Verbindung identisch ist. Die Beweise für die Richtigkeit der Lipp'schen Formel gegenüber der von Perkin angenommenen sind in einer früheren Arbeit jenes Forschers¹⁾ erbracht worden.

Neben jenem Oxim vom Schmp. 50–51° fand nun Perkin ein nicht krystallisirendes, stets ölig bleibendes Product. Dasselbe liess sich, wie aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist, durch Salzsäure-Anlagerung und Spaltung der entstandenen Verbindung mittels Soda-Lösung in obiges Oxim überführen²⁾. Viele Gründe sprechen dafür, dass in jenem syrupförmigen Nebenproduct ein isomeres Trihydromethylenfurfuran vorlag.

Experimenteller Theil.

A. Nach Perkin'scher Vorschrift wurden zunächst Acetyltrimethylen (in Holzgeist gelöst), Hydroxylaminchlorhydrat (in wässriger Lösung) und Kaliumhydroxyd (in Holzgeist gelöst) im Verhältniss 5 : 6 : 10 mit einander vereinigt. Nach Isolirung des syrupförmigen Oximgemisches erhielt ich durch Benzolzusatz und längeres Stehenlassen im Vacuumexsiccator ein Oxim vom Schmp. 50–55° — Prismen —, daneben in sehr kleiner Menge ein nicht krystallisirendes, dickes Oel.

B. Bei einem zweiten Versuche verfuhr ich nach den Angaben von Hrn. Prof. Dr. Harries. Eine Lösung des Trihydromethylenfurfurans in wenig absolutem Alkohol wurde mit concentrirter wäss-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1209 [1889].

²⁾ Aehnliche Umlagerungen siehe: Lehrbuch v. V. Meyer und P. Jacobson, II. Band, 2. Abth., S. 511/512; ferner diese Berichte 27, 3428 [1894].

riger Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung in berechneter Menge und mit Sodalösung im Ueberschuss versetzt, unter schwacher Erwärmung und Ersatz des verdunstenden Alkohols. Nach 5-tägigem Stehen wurde das Reactionsproduct überdestillirt und ausgeäthert, die concentrirte, von Wasser befreite Aetherlösung im Vacuum von 12 mm fractionirt: Bei 77—80° (I. Fraction) ging ein im Hals des Fractionirkolbens und in der Vorlage erstarrender, weisser, in Nadeln krystallisirender Körper über, der bei 45—48° schmolz. Bei 80—95° (II. Fraction) destillirte ein syrupartiges, weder durch Benzolzusatz, noch durch längeres Stehen erstarrendes Oel in sehr kleiner Menge.

In beiden Fällen (siehe Versuche A und B in der beifolgenden Tabelle) wurden nun Oel und Krystalle in ätherischer Lösung unter Eiskühlung der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt.

Versuche No.	Ausgangsmaterial	Trennung des Oximgemisches in einen krystallisirten und öligen Theil.	HCl-Gas in die gekühlte Aetherlösung des kryst. und öligen Theils des Oxims geleitet	Beim Eindunsten der ätherisch-salzsaurer Mutterlauge des HCl-Niederschlages im Vacuum-Exsiccator
A.	Oxim nach Perkin. Mechanische Trennung des krystallisirten vom syrupförmigen Theil:	1. Oxim vom Schmp. 50—55°, in absolutem Aether schwer löslich. 2. Syrupförmig bleibender Theil, in absolutem Aether leicht löslich.	1. Unverändertes Oxim fällt aus und geht beim weiteren Einleiten des Gases wieder in Lösung. 2. Körper vom Schmp. 80—95° fällt aus; nach dem Umkrystallisiren liegt der Schmp. bei 90°: Warzenförmige Krystalle.	Bei A 1 u. 2, B 1 u. 2 übereinstimmend: Prismatische Nadeln eines weissen, bei ca. 140° schmelzenden Körpers. Derselbe ist auch darstellbar: a) Durch Lösen des Körpers vom Schmp. 90° in verdünnter, concentrirter oder überschüssiger Salzsäure. — In letzterem Falle wird HCl-Gas in die Aetherlösung der Substanz geleitet. b) Durch Lösen des gleichen Körpers (wie bei a) in Methylalkohol und Einleiten von HCl-Gas. c) Durch Lösen von Trihydromethylenfurfuranoxim (Schmp. 50—55°, resp. 45—48°) in verdünnter oder concentrirter Salzsäure.
B.	Oxim nach besonderer Vorschrift. Trennung des Oximgemisches durch fractionirte Vacuum-Destillation:	1. Oxim vom Schmp. 45—48° (I. Fract.), in absolutem Aether schwer löslich. 2. Oelig bleibender Theil (II. Fract.), in absolutem Aether leicht löslich.	1. Unverändertes Oxim fällt aus und geht beim weiteren Einleiten des Gases wieder in Lösung. 2. Körper vom Schmp. um 90° fällt aus.	Bei a, b und c ist ebenfalls Eindunsten im Vacuum-Exsiccator erforderlich.

Bei Zusatz von Sodalösung zu der flockigen, weissen Verbindung vom Schmp. um 90° fand lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung statt. Dabei schied sich das Oxim vom Schmp. 45—48° aus. Dieses vermuthliche Chlorhydrat-Additionsproduct veränderte nach dem Umkrystallisiren aus schwach Salzsäure-haltigem, absolutem Aether seinen

Schmelzpunkt nicht mehr, war also, wie auch eine Chlorbestimmung ergab, rein:

0.1995 g Sbst.: 0.2096 g AgCl.

C_5H_9NO , HCl. Ber. Cl 26.19. Gef. Cl 26.00.

Auch der Körper vom Schmp. um 140° gab, mit Sodalösung übergossen, Kohlensäure-Entwicklung. Dabei schieden sich jedoch weder Oel, noch Krystalle aus. Auch in der entstandenen Lösung war beim Eindunsten im Vacuum kein Oxim nachweisbar. Eine Chlor-Bestimmung der Verbindung vom Schmp. um 140° zeigte einen weit höheren Chlorgehalt (50.46 pCt. gefunden), als für ein Chlorhydrat-Additionsproduct (26.19 pCt.) erwartet wird.

Da das schwer zugängliche Material zu weiteren Bestimmungen nicht ausreichte, wurde obige Verbindung nicht weiter untersucht. Die anfängliche Annahme, dass der fragliche Körper mit dem beschriebenen Chlorhydrat des Oxims — etwa wie α - und β -Benzaldoxim-chlorhydrat — isomer ist, erwies sich als unrichtig.

Wenn wir auch nicht die Isolirung dieses isomeren Additionsproductes gelang, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, dass durch Salzsäure-Anlagerung an den öligen Theil des Oxims eine Umlagerung zu der Verbindung vom Schmp. $45-48^\circ$ stattfindet; denn das Salzsäure-Additionsproduct (Schmp. 90°) lässt sich durch Sodaspaltung in jenes krystallisirte Oxim verwandeln. Aus dem Oxim vom Schmp. $45-48^\circ$ (resp. $50-55^\circ$) konnte ich jedoch das Salzsäure-Additionsproduct vom Schmp. 90° niemals erhalten.

Leitet man dagegen (Vorversuche!) Salzsäuregas in die gut gekühlte Aetherlösung des nicht getrennten — also öligen — Oximgemisches, so erhält man stets sofort den Körper vom Schmp. 90° , im Filtrat die Verbindung vom Schmp. 140° — ein weiterer Beweis dafür, dass bei den Versuchen A_1 und B_1 ein Trihydromethylenfurfuranoxim verwendet wurde, welches frei von dem öligen Isomeren war.

Ob das erwartete isomere Trihydromethylenfurfuranoxim-chlorhydrat (von anderem Schmp. als 90°) sich bei Gegenwart eines Ueberschusses von Salzsäure in die fragliche Verbindung vom Schmp. um 140° verwandelt und sich dadurch als ein sehr labiler Körper charakterisirt, kann ich nur vermuthen.

An der Identität der Verbindungen vom Schmp. $45-48^\circ$, $50-51^\circ$, $50-55^\circ$, von denen die Erste wohl die reinste Form des Oxims repräsentirt, ist nicht zu zweifeln.

Jedenfalls ist es interessant, dass es durch Salzsäure-Anlagerung und Wiederzersetzung mittels Sodalösung gelingt, aus dem stets ölig bleibenden Nebenproduct noch erhebliche Mengen des Oxims vom Schmp. $45-48^\circ$ zu erhalten.

Leider gestattete der Mangel an Material keine eingehenderen Untersuchungen. Es wäre wohl nicht unlohnend, dieselben in grösserem Umfange gelegentlich wieder aufzunehmen.

An dieser Stelle sage ich nochmals Hrn. Prof. Dr. Harries meinen aufrichtigsten Dank für die freundliche Unterstützung, die er der in seinem Auftrage ausgeführten Arbeit angedeihen liess.

257. E. Wedekind: Zur Kenntniss der einfachsten Chloräther.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. April 1903.)

Da die fetten Monochloräther in letzter Zeit sowohl technisch¹⁾, als auch wissenschaftlich — durch die Arbeiten Gomberg's über das Triphenylmethyl²⁾ — wieder hervorgetreten sind, so habe ich in den nachfolgenden Zeilen einige neue Beobachtungen über diese Aether zusammengestellt, die schon vor einiger Zeit gemacht wurden.

Was zunächst die Darstellung der Monochlormethyläther betrifft, so ist bekanntlich die alte, unbequeme Methode — Einwirkung von Chlorgas auf die betreffenden Aether im diffusen Tageslicht — schon seit einiger Zeit durch eine synthetische — Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäuregas auf die betreffenden Alkohole — ersetzt worden³⁾. Da bei diesem Process vor Eintritt der eigentlichen Reaction das Wasser der verwandten Formalinlösung vollständig mit Chlorwasserstoff gesättigt werden muss, so ist dieses Verfahren — namentlich mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums — zeitraubend und durch den grossen Verbrauch von Salzsäuregas recht unbequem.

Für die Gewinnung grösserer Quantitäten der einfachsten Chlormethyläther, deren ich für andere Zwecke bedurfte, habe ich nun ein neues Verfahren⁴⁾ gefunden, welches das lästige Wasser in dem Ausgangsmaterial von vornherein ausschliesst und dadurch einen glatten und schnellen Reactionsverlauf ermöglicht.

¹⁾ Vergl. das Patent der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. »Darstellung der Salicylsäurealkoxy-methylester $C_6H_4(OH)(CO.O.CH_2.O.R)$ aus Chlormethylalkyläthern und Salicylaten« (No. 137585).

²⁾ Diese Berichte 36, 377 [1903].

³⁾ Vergl. diese Berichte 27, Ref. 670 [1894]; Favre, Bull. soc. chim. [3], 11, 881 [1894], Gaspari, Gaz. chim. ital. 27, II, 297.

⁴⁾ Deutsches Reichspatent No. 135310; vergl. auch Pharmaceut. Ztg. 1902, No. 85.