

Der Apparat läßt sich auch für Gase mit höherem spez. Gewicht als Luft, z. B. für Kohlensäure verwenden; man muß nur *G* sowie das in *G* und *J* reichende Rohr weiter herausziehen, damit die Luft nach oben verdrängt werden kann¹⁾.

**61. K. Fromherz und W. Meigen:
Zur Kenntnis der Oxime des Methyl-furois.**

(Eingegangen am 23. Januar 1907.)

Odernheimer²⁾ stellte zuerst Furoloxime dar, von denen das bei 89° schmelzende von Werner³⁾ als reines *syn*-Oxim erwiesen wurde. Das andere, bei 49° unscharf schmelzende Oxim wurde von Goldschmidt und Zanoli⁴⁾ als Gemisch der *syn*- und *anti*-Verbindung erkannt. Von diesen Forschern wurde auch zuerst das reine *anti*-Oxim des Furois vom Schmp. 74° dargestellt.

Zum Zweck einer Untersuchung über die quantitative Bestimmung des Methylfurois⁵⁾ hatten wir uns eine größere Menge dieses Aldehyds dargestellt und benutzten diese Gelegenheit zu dem Versuch, die entsprechenden Abkömmlinge desselben darzustellen.

Gemisch der beiden Oxime.

Genau nach der Vorschrift von Goldschmidt und Zanoli für das Furfuraloxim⁶⁾ wurde das Methylfurois bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in sein Oxim übergeführt.

Die verschiedenen, aus Ligroin erhaltenen Krystallfraktionen schmolzen alle bei 51—52° und bestanden größtenteils aus langen, dicken, vierseitigen Prismen.

Nach seiner Darstellungsweise sehen wir dieses Präparat in Übereinstimmung mit der entsprechenden Furoloverbindung als ein Gemisch der *syn*- und *anti*-Form des Oxims an.

¹⁾ Der Apparat wird von der Filialfirma Dr. Bender und Dr. Hobein-Karlsruhe hergestellt.

²⁾ Odernheimer, diese Berichte **16**, 2988 [1883].

³⁾ Werner, ebenda, **23**, 2336 [1890].

⁴⁾ Goldschmidt und Zanoli, ebenda, **25**, 2573 [1893].

⁵⁾ Fromherz, Über die Furois und Methylfurois liefernden Substanzen der Lignocellulose, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Methylfurois. Dissertation, Freiburg 1906. — Zur quantitativen Bestimmung des Methylfurois. Hoppe-Seylers Zeitschr. für physiolog. Chem. **50**, 241 [1906].

⁶⁾ Diese Berichte **25**, 2582 [1893].

Durch wiederholtes Umkrystallisieren wurde aus dieser Substanz ein bei 110° schmelzendes Präparat (weiße Nadeln) gewonnen, das sich jedoch nicht als die *anti*-, sondern als die *syn*-Verbindung erwies. Aus den Mutterlaugen konnte nur der bei 51° schmelzende Körper wiedererhalten werden.

Dieses Verhalten läßt vermuten, daß das Bestreben, Mischkrystalle zu bilden, bei den Methylfuroloximen viel größer ist als bei den Furoloximen, und daß erst durch allmähliche Umlagerung der zersetzlichen *anti*-Verbindung eine teilweise Trennung erfolgt.

syn-Oxim des Methyl-furols.

Dieselben bei 110° (nach wiederholtem Umkrystallisieren aus frisch destilliertem Ligroin bei 112°) schmelzenden, weißen, stark lichtbrechenden Nadeln wurden auch durch Behandeln des ersten Präparats in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas und Zerlegen des ausgeschiedenen salzsauren Salzes mit Soda erhalten. Diese Nadeln stellen demnach die *syn*-Form des Oxims dar.

0.1740 g Subst.: 0.3667 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

C₆H₇O₂N. Ber. C 57.56, H 5.65.

Gef. » 57.47, » 5.79.

Phenylisocyanat-Verbindungen.

I. Carbanilidomethylfurfur-*syn*-aldoxim.

Reines umkrystallisiertes *syn*-Oxim wurde in ätherischer Lösung mit Phenylisocyanat versetzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag von hellgelben Krystallschüppchen, die, rasch abgesaugt und kurze Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 101° unter Aufschäumen schmolzen.

0.1864 g Subst.: 0.4412 g CO₂, 0.0902 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₃N₂. Ber. C 63.98, H 4.96.

Gef. » 64.55, » 5.37.

C₁₃H₁₂O₃N₂ — 1/2(H₂CO₃). Ber. C 70.42, H 5.16.

Diese Zahlen stimmen annähernd auf die Phenylisocyanatverbindung eines Methylfuroloxims. Der höhere Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, daß sich die Substanz sehr leicht unter Austritt von Wasser und Kohlensäure in Methylbrenzschleimsäurenitril und Diphenylharnstoff zersetzt. Aus der ätherischen Mutterlauge schieden sich beim Stehen über Nacht farblose, teilweise sehr schön ausgebildete Prismen aus, die bei 109° unter Aufschäumen schmolzen. Auch der zuerst erhaltene gelbe Körper löste sich in warmem Äther farblos auf und krystallisierte dann daraus in farblosen Nadeln vom Schmp. 106°. Leider war diese zweite, weiße Form des Oxims nicht frei von Di-

phenylharnstoff zu erhalten. Eine Elementaranalyse ergab einen erheblich zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Das Carbanilidomethylfurföl-*syn*-aldoxim kommt also wohl ebenso wie die entsprechende Furoolverbindung in zwei Formen vor, einer sehr labilen gelben (Schmp. 101°) und einer nicht viel beständigeren weißen (Schmp. 106—109°). Die gelbe Form ist wegen ihrer Unlöslichkeit in Äther rascher darstellbar und deshalb leichter rein zur Analyse zu bringen. Bezüglich der weißen Form erscheint es zweifelhaft, ob die von Goldschmidt und Zanoli dargestellte entsprechende Furoolverbindung viel reiner war als die oben beschriebene des Methylfurols; denn diese Autoren geben nur eine Stickstoffbestimmung ihrer Substanz an, die bei dem geringen Unterschied im Stickstoffgehalt der reinen Verbindung und ihres Zersetzungsprodukts verhältnismäßig wenig beweist.

Die Verschiedenheit des Schmelzpunkts der einzelnen Präparate stimmt ganz mit den Beobachtungen von Goldschmidt und Zanoli überein.

II. Verhalten des bei 51° schmelzenden Präparates gegen Phenylisocyanat.

Beim Versetzen mit Phenylisocyanat in ätherischer Lösung gibt die bei 51° schmelzende Substanz dieselben gelben Krystallschüppchen wie die reine *syn*-Verbindung, Schmp. 94°.

Trotz dieses etwas niedrigeren Schmelzpunkts halten wir dieses Präparat für identisch mit der gelben Form der *syn*-Verbindung. Obwohl es nicht unbedingt erwiesen ist, möchten wir doch das bei 51° schmelzende Oxim in Übereinstimmung mit der entsprechenden Furoolverbindung als Gemisch von *syn*- und *anti*-Oxim ansprechen.

Wir suchten deshalb aus der Mutterlauge der gelben Krystallschüppchen das Carbanilido-methylfurfur-*anti*-aldoxim zu erhalten. Ein aus derselben gewonnenes Präparat (weiße Nadeln) schmolz bei 114° unter Aufschäumen und gab bei der Verbrennung Zahlen, die auf eine mit wenig Diphenylharnstoff verunreinigte Phenylisocyanatverbindung stimmen:

0.1748 g Sbst.: 0.4172 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C ₁₃ H ₁₂ O ₃ N ₂ .	Ber. C	63.98,	H	4.96.	
Diphenylharnstoff.	»	»	73.58,	»	5.71.
	Gef.	»	65.10,	»	5.05.

Ein ähnliches Präparat von gleichem Schmp. 114° wurde durch Umkrystallisieren der gelben Schüppchen erhalten.

Andere, aus der Mutterlauge erhaltene, weiße Nadeln schmolzen unter Aufschäumen bei 83°. Keines dieser Präparate kann jedoch

dem von Goldschmidt und Zanoli entdeckten sehr beständigen Carbanilidofurfur-*anti*-alldoxim vom Schmp. 136° entsprechen. Durch Zersetzen der Phenylisocyanatverbindungen mit Natronlauge in der von diesen Verfassern angegebenen Weise konnte auch immer nur das bei 110° schmelzende *syn*-Oxim rein zurückerhalten werden.

Auch diese Versuche, das *anti*-Oxim zu erhalten, waren also erfolglos und zwar offenbar deshalb, weil die Phenylisocyanatverbindung desselben im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Furoloximen die weniger beständige ist. Ähnliche Beobachtungen machten Goldschmidt und Zanoli an den Tolyisocyanatverbindungen der Furoloxime, von denen sie ebenfalls keine *anti*-Verbindung darstellen konnten: sogar aus reinem Furfur-*anti*-alldoxim entstand die *syn*-Form des Tolyisocyanatadditionsproduktes.

Es scheint demnach so, als ob jede Einführung einer Methylgruppe, gleichgültig ob in den Furolo- oder in den Benzolkern, das Verhältnis der Beständigkeit der beiden Isomeren umkehrt, und zwar insofern, als die *anti*-Verbindung bedeutend zersetzlicher wird, wenn sie überhaupt existenzfähig ist, die *syn*-Verbindung dagegen durch die Methylgruppe in ihrem Verhalten kaum beeinflußt wird.

Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat. (Abt. d. phil. Fak.).

62. Emil Votoček und J. Jelinek:
Über Hydroxylderivate des Malachitgrüns.

(Eingegangen am 9. Januar 1907.)

Unter diesem Titel haben wir im Jahre 1901 die Ergebnisse unserer Untersuchungen über den Einfluß von Hydroxyl bzw. Alkoxylgruppen auf die Nuance des Malachitgrüns der Kgl. böhmischen Gesellschaft für Wissenschaften zu Prag vorgelegt und in den Sitzungsberichten der genannten Gesellschaft veröffentlicht. Ein Referat über diese Arbeit ist damals in der »Chemiker-Zeitung« (Jahrgang 1901, II. Teil) erschienen. Deren Veröffentlichung in extenso in einer zugänglicheren Zeitschrift hat sich leider dadurch verzögert, daß wir unsere Arbeit noch in mehreren Punkten zu ergänzen beabsichtigten, diese Absicht jedoch durch die Beschäftigung der beiden von uns auf anderen Gebieten wegen Mangel an Zeit sich nicht ausführen ließ. Inzwischen ist jedoch, und zwar in der Julinummer dieser Berichte, eine Arbeit meines hochgeschätzten Lehrers des Hrn. Direktor Dr. E. Noelting mit Hrn. P. Gerlinger über einen ähnlichen Gegenstand erschienen, in welcher unsere Untersuchung durch Versehen