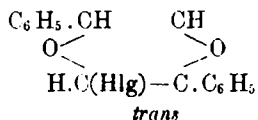
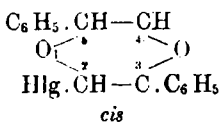


124. G. Karl Almström: Einige neue Oxidohydrofuran-Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Upsala.]

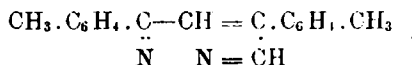
(Eingegangen am 2. März 1914.)

Die ω -Halogen-acetophenone geben bei der Behandlung mit Natriumalkoholat die sogenannten α - und β -Halogen-diphenacyle, die nunmehr¹⁾ als *cis*- und *trans*-2-Halogen-3.4-oxido-3.5-diphenyl-tetrahydrofurane aufgefaßt worden sind.



Wie eingehend auch diese Verbindungen untersucht sind, fehlte es doch an anderen Vertretern dieser Körperklasse. Um die obengenannte Untersuchung in dieser Hinsicht zu ergänzen, wurde schon²⁾, und zwar mit negativem Resultate, versucht, Bromketone vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{R}$ ($\text{R} =$ Kohlenwasserstoff-Rest) in Furanderivate überzuführen. Besseren Erfolg hatte ich bei der Untersuchung von im Benzolkern substituierten ω -Halogen-acetophenonen. Es ergab sich dabei, daß sowohl das Chloracetyl-*p*-toluol wie das Bromacetyl-*p*-toluol zwei isomere Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Hlg}$ lieferten, von denen sowohl die niedriger schmelzende Chlorverbindung, als auch die niedriger schmelzende Bromverbindung mit Hydrazinhydrat einen bei 200° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ gaben.

Daraus erhellt, daß die beiden Halogenacetyl-toluole ganz ähnlich den ω -Halogen-acetophenonen reagieren. Die höher schmelzenden Produkte sind deshalb *trans*-2-Halogen-3.4-oxido-3.5-di-*p*-tolyl-tetrahydrofurane, und die niedriger schmelzenden die entsprechenden *cis*-Verbindungen. Der stickstoff-haltige Körper ist das 3.5-Di-*p*-tolyl-pyridazin:



Aus dem Bromacetyl-2.4-xylol wurde bisher bei derselben Behandlung kein fester Körper erhalten, die Untersuchung konnte aus Mangel an Material nicht fortgesetzt werden.

¹⁾ O. Widman, A. 400, 86 [1913].

²⁾ O. Widman und G. K. Almström, A. 400, 129 [1913].

Behandlung von Chloracetyl-*p*-toluol mit Natriumalkoholat.

Das Chloracetyl-*p*-toluol, dessen Konstitution von Collet¹⁾ bewiesen wurde, wurde nach den Angaben von Kunckell²⁾ hergestellt. Das Chlorketon wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und in einer Kältemischung bis -10° abgekühlt; dann wurde $\frac{1}{2}$ Atom in Alkohol gelöstes Natrium langsam und unter Umschütteln zugesetzt. Die Lösung nahm eine gelbe Farbe an und wurde noch eine halbe Stunde in der Kältemischung stehen gelassen. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure verschwand die gelbe Farbe. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein Öl abschied, das bald teilweise erstarrte. Es wurde in siedendem Alkohol gelöst, beim Abkühlen der Lösung schieden sich zuerst nadelförmige Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren bei $127-129^{\circ}$ schmolzen, und dann ein farbloses Öl, das nach kurzem Stehen fest wurde. Es konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden und schoß dabei in dünnen Tafeln an, die bei $100-104^{\circ}$ schmolzen. Jener Körper ist die *trans*-, und dieser die *cis*-Verbindung. Aus 5 g des Chloracetyl-toluols erhielt ich in dieser Weise 1 g des höher schmelzenden Körpers und 2 g der *cis*-Verbindung.

Das *trans*-2-Chlor-3.4-oxido-3.5-di-*p*-tolyl-tetrahydrofuran krystallisiert aus Alkohol in langen, feinen, bei $127-129^{\circ}$ schmelzenden Nadeln, die sich in warmem Methyl- und Äthylalkohol und in Äther leicht, in Benzol sehr leicht und in Ligroin ziemlich schwer lösen.

0.1779 g Subst. ³⁾: 0.4684 g CO₂, 0.0907 g H₂O, 0.0209 g Cl.

C₁₈H₁₇O₂Cl. Ber. C 71.86, H 5.70, Cl 11.79.

Gef. » 71.81, » 5.70, » 11.75.

Das *cis*-2-Chlor-3.4-oxido-3.5-di-*p*-tolyl-tetrahydrofuran scheidet sich aus Alkohol in dünnen, rechtwinkligen Tafeln ab, die bei $100-104^{\circ}$ schmelzen. Es löst sich in warmem Methyl- und Äthylalkohol, in Äther und Benzol sehr leicht, in Ligroin aber ziemlich schwer.

0.1928 g Subst.: 0.5078 g CO₂, 0.1009 g H₂O, 0.0222 g Cl.

C₁₈H₁₇O₂Cl. Ber. C 71.86, H 5.70, Cl 11.79.

Gef. » 71.83, » 5.85, » 11.51.

Das 3.5-Di-*p*-tolyl-pyridazin entsteht bei kurzem Kochen der *cis*-Verbindung mit 99-prozentigem Hydrazinhydrat. Es wird hierbei als ein gelbes Öl erhalten, das in der Kälte erstarrt. Aus Alkohol krystallisiert es in großen, glänzenden Blättern, die bei $199-200^{\circ}$

¹⁾ Bl. [3] 17. 508 [1897]. ²⁾ B. 30, 578 [1897].

³⁾ Die Analysen sind nach Dennstedt ausgeführt.

schmelzen. Es ist in warmem Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzol und Eisessig besonders leicht, in Ligroin aber schwer löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollständig ohne Zersetzung.

0.1449 g Sbst.: 0.4399 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₈H₁₆N₂. Ber. C 83.08, H 6.15.

Gef. » 82.80, » 6.27.

Behandlung von Bromacetyl-*p*-toluol mit Natriumalkoholat.

Das Bromketon wurde nach den Angaben von Kunckell¹⁾ durch Bromieren von *p*-Acetyl-toluol hergestellt. Die Konstitution ist von Kunckell²⁾ wie auch von Verley³⁾ bewiesen; außerdem konnte ich es durch Oxydation mit Permanganat in die bei 177° schmelzende Toluyl-*p*-carbonsäure überführen.

Das Bromacetyl-*p*-toluol wurde mit $\frac{1}{2}$ Atom Natrium in der Kältemischung wie die entsprechende Chlorverbindung behandelt. Wasser fällt eine feste Substanz aus, die bei 95–110° schmolz. Aus Alkohol schieden sich zuerst nadelförmige Krystalle aus, die nach wiederholten Umkrystallisationen bei 141–142° schmolzen; dann blättrige, nach Reinigung bei 93° schmelzende Krystalle. Auch in diesem Falle ist der höher schmelzende Körper die *trans*-, und der niedriger schmelzende die *cis*-Verbindung.

Das *trans*-2-Brom-3,4-oxido-3,5-di-*p*-toluyl-tetrahydrofuran krystallisiert in feinen Nadeln, die in trockenem Zustande eine wollige Masse darstellen. Sie schmelzen bei 142° und lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Aceton, Äther und Eisessig, schwer aber in Ligroin.

0.2587 g Sbst.: 0.5947 g CO₂, 0.1161 g H₂O, 0.0591 g Br.

C₁₈H₁₇O₂Br. Ber. C 62.61, H 4.96, Br 23.15.

Gef. » 62.69, » 5.02, » 22.84.

Durch 99-prozentiges Hydrazinhydrat wurde diese Verbindung in ein gelbes Harz verwandelt, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Das *cis*-2-Brom-3,4-oxido-3,5-di-*p*-toluyl-tetrahydrofuran krystallisiert in dünnen, bei 93° schmelzenden Blättchen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Benzol und schwer in Ligroin.

0.2463 g Sbst.: 0.5633 g CO₂, 0.1091 g H₂O, 0.0561 g Br.

C₁₈H₁₇O₂Br. Ber. C 62.61, H 4.96, Br 23.15.

Gef. » 62.37, » 4.96, » 23.10.

¹⁾ B. 30, 577 [1897].

²⁾ B. 30, 1713 [1897].

³⁾ Bl. [3] 17, 909 [1897].

Diese Verbindung ist ziemlich unbeständig. Nach halbjährigem Aufbewahren in einem geschlossenen Präparatenröhrchen war sie vollständig verharzt. Mit 99-prozentigem Hydrazinhydrat reagiert sie unter Bildung des oben beschriebenen, bei 200° schmelzenden 2.5-Di-*p*-tolyl-pyridazin.

1-Bromacetyl-2.4-xylol.

1-Acetyl-2.4-xylol, nach den Angaben von Claus und Wollner¹⁾ hergestellt, wurde in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und etwas Zinnchlorid zugesetzt. Unter Abkühlen mit einer Kältemischung wurde 90% der berechneten Menge in Chloroform gelöstes Brom langsam zugesetzt. Die Lösung entfärbte sich binnen Kurzem und wurde mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde das rückbleibende Öl im Vakuum rektifiziert. Die bei 32 mm Druck zwischen 164° und 170° übergehenden Fraktionen erstarrten in der Vorlage und wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Um die Krystallisation einzuleiten, war es notwendig, die alkoholischen Lösungen in einer Kältemischung abzukühlen. Die reine Verbindung ist ganz weiß und krystallisiert in Tafeln, die bei 42—43.5° schmelzen. Sie sind in Alkohol, Äther und Eisessig leicht, in Benzol sehr leicht und in Ligroin ziemlich leicht löslich. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute stark und riechen stechend pfefferartig.

0.1653 g Sbst.: 0.3197 g CO₂, 0.0758 g H₂O, 0.0574 g Br.

C₁₀H₁₁OBr. Ber. C 52.86, H 4.88, Br 35.21.

Gef. » 52.75, » 5.13, » 34.73.

Ein Versuch, die Konstitution durch Oxydation mit Permanganat zu bestimmen, versagte, da dabei nur die bei 280—282° schmelzende α -Xylidinsäure erhalten wurde. Die obenstehende Konstitution ist aber die wahrscheinlichste.

Die Verbindung wurde, wie oben beim Chloracetyl-toluol beschrieben, mit $\frac{1}{2}$ Atom Natrium behandelt. Wasser fällte aber nur ein bromhaltiges Öl aus, das in feste Form nicht zu bringen war und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Upsala, 23. September 1913.

¹⁾ B. 18, 1856 [1885].