

Alkohol, da die meisten bisher bekannten Oxy-thionaphthene von diesem Mittel in der Kälte nur schwer aufgenommen werden.

Als die Substanz in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat versetzt wurde, begann sich bald ein hellgelbes Pulver abzuscheiden, dem bei längerem Stehen auch derbe, hellgelbe Nadeln folgten. Nach 11 Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Pulver und Nadeln erwiesen sich als das bekannte Oxydationsprodukt XV. des 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthens; seinen Schmelzpunkt fanden wir etwas tiefer als Kalb und Bayer, nämlich bei 223–224°, statt 231°.

Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin wurden nur schmierige, niedrig schmelzende Produkte erhalten; anscheinend war das Phenyl-oxy-thionaphthen zum größten Teil zerstört worden.

2-*p*-Nitrophenyl-3-oxy-thionaphthen (XIV.). Bei der Darstellung dieser Verbindung aus *p* Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester folgte man den Vorschriften von Apitzsch<sup>1)</sup> und fand die Angaben über ihre Eigenschaften in allen Punkten bestätigt.

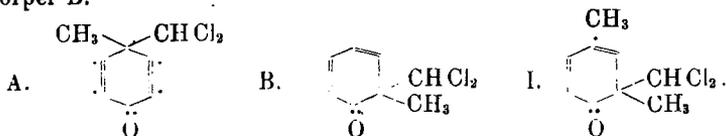
Nach mehrtägiger Einwirkung von Semicarbazid wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen, während sich das Semicarbazid z. T. in Hydrazodicarbonamid verwandelt hatte. Auch *p*-Nitrophenyl-hydrazin wirkte bei 5-stündigem Kochen auf das Oxythionaphthen nicht ein.

Marburg, Chemisches Institut.

## 266. K. v. Auwers und K. Ziegler: Über das 1.5-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(3.5)-on-(2).

(Eingegangen am 2. Oktober 1920.)

Bei den Untersuchungen über die aus Phenolen, Chloroform und Alkali entstehenden chlorhaltigen hydroaromatischen Ketone ist eine ganze Reihe von Vertretern der *para*-Reihe des Typus A gewonnen worden, jedoch bis jetzt nur ein einziges *ortho*-Derivat, nämlich der Körper B.



Allerdings ist seinerzeit vermutet worden<sup>2)</sup>, daß aus dem *as.-m*-Xylenol neben dem Keton der *para*-Reihe auch die isomere Verbindung I. entsteht, doch konnte damals keine Sicherheit hierüber erhalten werden.

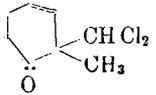
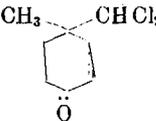
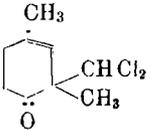
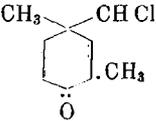
<sup>1)</sup> B. 46, 3097 ff. [1913].

<sup>2)</sup> Auwers und Keil, B. 35, 4210 [1902].

Bei Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe der Semibenzol-Gruppe, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, haben wir diese Frage erneut geprüft und konnten feststellen, daß sich tatsächlich die beiden Isomeren nebeneinander bilden, jedoch tritt das *ortho*-Derivat nur als Nebenprodukt auf. Da es überdies nur durch häufig wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum von der höher siedenden *para*-Verbindung getrennt werden konnte, war die schließliche Ausbeute recht gering, denn aus 600 g Xylenol erhielten wir nur 20—30 g dieses Körpers.

Da die Substanz ölig blieb und daher nicht durch Krystallisation gereinigt werden konnte, ist es nicht ganz sicher, ob das schließlich gewonnene Präparat vollkommen rein gewesen ist, doch kann es höchstens eine geringe Menge fremder Stoffe enthalten haben.

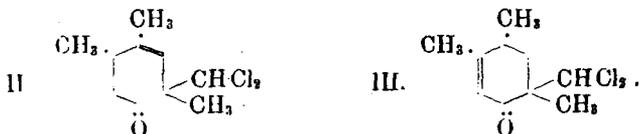
Daß der Körper in die *ortho*-Reihe dieser Ketone gehört, ergibt sich schon aus seinen physikalischen Konstanten, wenn man diese mit denen des isomeren *para*-Derivates zusammenstellt und die beiden einfachsten, aus dem *o*- und dem *p*-Kresol gewonnenen Ketone zum Vergleich heranzieht.

	Sdp. <sub>15</sub>	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\beta}$	$E_{\Sigma\beta-\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\gamma-\Sigma\alpha}$
	117°	1.277	1.539	+ 0.49	+ 0.56	+ 49 %	—
	143°	1.291	1.550	+ 0.65	+ 0.69	+ 29 %	+ 30 %
	125°	1.227	1.535	+ 0.75	+ 0.78	+ 50 %	
	146°	1.241	1.544	+ 0.85	+ 0.87	+ 31 %	+ 34 %

Bei beiden Paaren von Verbindungen sind die Unterschiede in Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex ungefähr gleich; auch hat beidemale das *ortho*-Derivat etwas geringere Exaltationen im Brechungs-

vermögen, aber erheblich stärkere in der Dispersion. Daß beide Xylenol-Derivate höhere Exaltationen der spezifischen Refraktion besitzen, als die aus den Kresolen gewonnenen Stammkörper, weist darauf hin, daß die Doppelbindungen in den Cyclohexadienonen bis zu einem gewissen Grade optisch neutralisiert sind, wie dies in der Regel bei cyclischen ungesättigten Verbindungen der Fall ist<sup>1)</sup>.

Auch in chemischer Beziehung erweist sich der neue Körper als ein echtes Homologes des bisher einzig bekannten Ketons der *ortho* Reihe, denn er reagiert weder mit Semicarbazid, noch mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin und liefert mit Magnesiumjodmethyl keinen tertiären Alkohol, wie die *para*-Derivate, sondern ein einfach ungesättigtes Keton (II.), das — wiederum in Analogie mit der Stammsubstanz — durch kalte konz. Schwefelsäure in das isomere Keton III. umgelagert wird.



Wie bei früher untersuchten ähnlichen Körperpaaren hat die Verbindung mit konjugiertem System einen höheren Siedepunkt, größere Dichte und größeren Brechungsindex. Von einer Gegenüberstellung der Zahlen sehen wir ab, da die Verbindung II. nicht in ganz reinem Zustand gewonnen werden konnte, und ihre Konstanten daher etwas unsicher sind. Beide Substanzen sind farblose Öle.

Die Auffindung des neuen Ketons zeigt, daß die Fähigkeit zur Bildung derartiger *ortho*-Derivate nicht auf das *o*-Kresol beschränkt ist, sondern auch andere Phenole mit *ortho*-ständigem Methyl in gleicher Weise reagieren können. Allerdings ist nach den bisherigen Beobachtungen kaum zu erwarten, daß irgendeine dieser Verbindungen in reichlicher Menge gebildet werde. Man wird daher voraussichtlich auch in Zukunft für das Studium dieser Körper in erster Linie auf das aus *o*-Kresol erhältliche Keton als die am leichtesten zugängliche Verbindung dieser Art angewiesen sein.

### Versuche.

#### 1.5-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(2) (I.).

Das aus *as. m*-Xylenol, Chloroform und Natronlauge erhaltene Rohprodukt wurde nicht, wie früher, mit gespanntem Wasserdampf

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers, A. 415, 135 ff. [1918].

übergetrieben, sondern im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat krystallisierte beim Abkühlen und Kratzen der größte Teil des als Hauptprodukt entstandenen Ketons der *para*-Reihe aus und wurde abgesaugt. Die ölig gebliebenen Anteile fraktionierte man darauf systematisch so lange unter vermindertem Druck, bis eine konstant siedende niedrige Fraktion vorlag, aus der sich auch bei starker Abkühlung nichts Festes mehr abschied.

Die Verbindung ist ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das unter 15 mm Druck bei 125—125.5°, unter 18 mm bei 127.5—128.5° siedet.

0.1972 g Sbst.: 0.3842 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O. — 0.2049 g Sbst.: 0.2755 g AgCl (nach Carius). — 0.2728 g Sbst. verbrauchten nach Baubigny und Chavanne 25.6 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 52.7, H 4.9, Cl 34.6.

Gef. » 53.1, » 4.9, » 33.4, 33.3.

Die Verbrennung und eine Chlorbestimmung wurde mit einem auf die angegebene Weise dargestellten Präparat ausgeführt. Für die zweite Chlorbestimmung diente dagegen eine Probe, bei deren Gewinnung man versucht hatte, die Reste des dem *o*-Keton etwa noch beigemengten *para*-Derivates mit Semicarbazid zu entfernen. Als jedoch die *ortho*-Verbindung im Vakuum abdestilliert werden sollte, trat eine starke Zersetzung der ganzen Masse ein, und die geringe Menge *o*-Keton, die schließlich isoliert werden konnte, lieferte gleichfalls einen etwas zu niedrigen Chlorwert.

Die physikalischen Konstanten wurden an zwei verschiedenen Präparaten bestimmt.

I.  $d_4^{19.8} = 1.2250$ . —  $d_4^{20} = 1.225$ . —  $n_D = 1.52906$ ,  $n_D = 1.53366$ ,  $n_\beta = 1.54766$  bei 19.8°. —  $n_D^{20} = 1.5336$ .

II.  $d_4^{20.7} = 1.2293$ ; daraus  $d_4^{20.5} = 1.2295$ . —  $d_4^{20} = 1.230$ . —  $n_D = 1.53075$ ,  $n_D = 1.53537$ ,  $n_\beta = 1.54942$  bei 20.5°. —  $n_D^{20} = 1.5356$ .

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta - M_a$
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O''Cl <sub>2</sub> (205.00)	50.07	50.37	1.00
Gef. { I . . . . .	51.62	51.99	1.50
II . . . . .	51.57	51.94	1.50
EM (Mittel) . . . . .	+ 1.53	+ 1.60	+ 0.50
EΣ » . . . . .	+ 0.75	+ 0.78	+ 50 %

Ebensowenig wie mit Semicarbazid, reagiert das Keton mit salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin, auch wenn man beide Substanzen tagelang in alkoholischer Lösung kocht.

#### 1.4.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(5)-on-(2) (II.).

Zu einer Lösung von Grignardschem Reagens aus 2.4 g Magnesium und 16 g Jodmethyl in 50 ccm abs. Äther ließ man eine

ätherische Lösung des eben beschriebenen Ketons so rasch zufließen, daß der Äther im Sieden blieb, und ließ dann das Gemisch noch 1 Stde. stehen. Dabei schieden sich aus der anfangs klaren Lösung reichliche Mengen des Additionsproduktes in wasserhellen Krystallen ab. Nach der üblichen Zersetzung und Aufarbeitung des Produktes erhielt man schließlich das einfach ungesättigte, homologe Keton als ein farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl, das, abgesehen von einem geringen Vor- und Nachlauf, unter 13 mm Druck konstant bei 125—127° siedete.

Während der Destillation machte sich jedoch eine geringe Wasserabspaltung und ein leichtes Aufsieden bemerkbar. Dies deutete darauf hin, daß sich bei der Grignardschen Reaktion neben dem Keton in geringer Menge ein tertiärer Alkohol gebildet hatte. Ob dieser aus dem *ortho*-Keton oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, aus etwas beigemengtem *para*-Derivat entstanden war, ließ sich nicht feststellen. Das erhaltene Produkt war daher nicht ganz rein, und die Analysen und physikalischen Konstanten des Präparates sind infolgedessen nur annähernd richtig.

0.1838 g Sbst.: 0.2274 g AgCl (nach Carius). — 0.1597 g Sbst. verbrauchten nach Baubigny und Chavanne 13.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 32.1. Gef. Cl 30.6, 30.4.

$d_4^{18.3} = 1.1649$ ; daraus  $d_4^{20} = 1.163$ . —  $n_D^{20} = 1.50872$ ; daraus  $n_D^{20} = 1.5080$ .

#### 1.4.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexen-(3)-on-(2) (III.).

Man trug das eben besprochene Keton langsam in die 10-fache Menge eiskalter Schwefelsäure ein, ließ die Lösung 2 Tage stehen, goß auf Eis, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers den Rückstand im Vakuum. Unter 7 mm Druck ging die Substanz bei 156—160°, die Hauptmenge bei 156—158° über.

Auch dieses Keton ist ein farbloses, pfefferminzartiges Öl, das auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0.1791 g Sbst. verbrauchten 16.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 32.1. Gef. Cl 32.3.

$d_4^{19.7} = 1.1972$ ; daraus  $d_4^{19.8} = 1.1971$ . —  $d_4^{20} = 1.197$ . —  $n_a = 1.52018$ ,  $n_D = 1.52392$ ,  $n_\beta = 1.53417$ ,  $n_\gamma = 1.54298$  bei 19.8°. —  $n_D^{20} = 1.5238$ .

	$M_n$	$M_D$	$M_\beta - M_n$	$M_\gamma - M_n$
Ber. für $C_{10}H_{14}O^{17}Cl_2$ (221.03)	55.16	55.46	0.98	1.58
Gef. . . . .	56.14	56.49	1.27	2.06
EM . . . . .	+ 0.98	+ 1.03	+ 0.29	+ 0.48
EΣ . . . . .	+ 0.44	+ 0.47	+ 30 %	+ 30 %

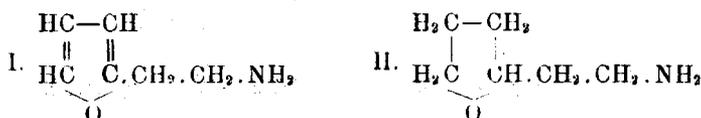
Marburg. Chemisches Institut.

## 267. A. Windaus und O Dalmer: Über Furäthylamin und Tetrahydro-furäthylamin.

[Aus dem Allgem. Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1920.)

Auf der Suche nach Verwendungsmöglichkeiten für das Furfurol haben wir auch einige basische Umwandlungsprodukte dieses Aldehyds bereitet in der Hoffnung, hierbei zu physiologisch wirksamen Stoffen zu gelangen. Bei pharmakologischen Untersuchungen in der Gruppe der Phenolbasen und der Amino-alkyl-imidazole ist gefunden worden, daß vor allen anderen diejenigen Basen eine ausgezeichnete sympatho-mimetische Wirkung besitzen, in denen der Ring und die Aminogruppe durch eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen getrennt sind<sup>1)</sup>. Wir haben darum auch in der Furan-Reihe Basen von diesem Typus ausgewählt und zunächst das Furäthylamin (I.) und das Tetrahydro-furäthylamin (II.) synthetisiert.



Zur Darstellung des Furäthylamins haben wir die lange bekannte Furpropionsäure über Ester, Hydrazid und Azid in das Urethan verwandelt und dieses durch Destillation mit Kalk in das gesuchte Amin übergeführt. Das Tetrahydro-furäthylamin kann direkt durch katalytische Hydrierung des Furäthylamins erhalten werden; doch ist es vorteilhafter, von der durch Hydrierung leicht zugänglichen Tetrahydro-furpropionsäure auszugehen und diese durch den Curtiussschen Abbau in die Tetrahydrobase II. zu verwandeln.

Furpropionsäure-äthylester,  $C_4H_7O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

Der Ester entsteht leicht durch 4-stündiges Kochen der Säure mit dem 8-fachen Gewicht absol. Alkohols, der 5 % Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Siehe F. L. Pyman, Soc. 111, 1124, 1125 [1917].