

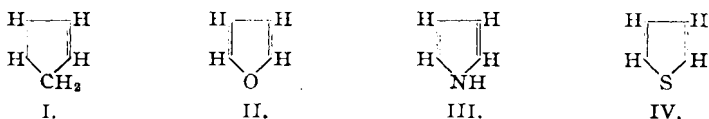
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

76. Jahrg. Nr. 3. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 183—321. — 27. März.

27. Kurt Alder und Carl-Heinz Schmidt: Über die Kondensation des Furans und seiner Homologen mit α,β -ungesättigten Ketonen und Aldehyden*). Aufbau von Di-, Tri- und Tetraketonen der Fettreihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1942.)

Die pentacyclischen Verbindungen Cyclopentadien (I), Furan (II), Pyrrol (III) und Thiophen (IV) zeigen bei der Diensynthese ein auffällig voneinander verschiedenes Verhalten.



Das isocyclische Cyclopentadien und das heterocyclische Furan addieren „Philodiene“ wie z. B. α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen durchweg nach dem Schema der 1.4-Addition unter Bildung von sechsgliedrigen Ringen mit Brücken, z. B.:



Beim Pyrrol und anderen *N*-haltigen, fünfgliedrigen Heterocyclen sind Reaktionen dieser Art noch nicht beobachtet worden. Vielmehr herrscht hier, wie an einem großen Beobachtungsmaterial gezeigt worden ist, die Anlagerung unter Verschiebung von Wasserstoff, die „substituierende Addition“, vollständig (das Bild¹⁾).



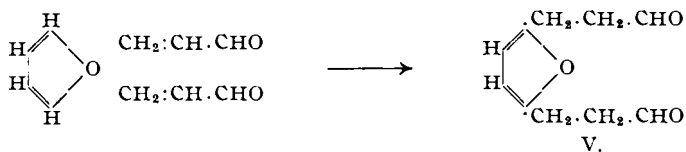
* Über substituierende Additionen, III. Mitteilung (II. Mitteil. s. B. 76, 54 [1943]).

¹⁾ K. Alder, Methoden der Diensynthese, Hdbch. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Bd. II, Verlag Urban u. Schwarzenberg, Berlin u. Wien 1933, S. 3171.

Beim Thiophen, das in dieser Richtung allerdings noch wenig untersucht ist, konnten bislang weder Additionen der einen, noch solche der anderen Art durchgeführt werden²⁾. Auch in dieser Hinsicht kommt die Analogie im Verhalten des Thiophens und des Benzols zum Ausdruck.

Nach diesen Erfahrungen schien in der Reihe pentacyclischer Diene der auffallende Dualismus: „Diensynthese“ auf der einen und „substituierende Addition“ auf der anderen Seite in klarer und übersichtlicher Weise auf zwei Bereiche begrenzt, von denen der eine das Cyclopentadien und das Furan, der andere das Pyrrol und weitere N-haltige, fünfgliedrige Heterocyclen umfaßt. Der Thiophentypus blieb nach dem Obengesagten vorerst außer Betracht.

Seit Beginn der Bearbeitung dieser Fragen³⁾ sind im Verlauf von etwa 10 Jahren keine Tatsachen bekannt geworden, die sich diesem Schema nicht gefügt hätten. Erst in neuerer Zeit ist eine vereinzelt Beobachtung mitgeteilt worden, die als Ausnahme von den oben formulierten Regeln zu werten ist. Nach Scherlin und Mitarbeitern⁴⁾ lagern sich zwei Mol. Acrolein an ein Mol. Furan nach dem Schema der „substituierenden Addition“ unter Bildung des Di-aldehydes V an:



Diese Kondensation vollzieht sich bei 100° in Gegenwart von SO₂ als Katalysator. Ein Beweis für die Konstitution V des Additionsproduktes wird in der zitierten Untersuchung nicht geführt. Die „substituierende Addition“ unter Verlagerung der α-ständigen Wasserstoffatome im Furan ist lediglich vermutet worden.

Da dem Fall grundsätzliche Bedeutung zukommt, wurde der ganze Reaktionstypus von uns einer eingehenden Bearbeitung unterzogen. Es wurde zunächst untersucht, ob und inwieweit die oben beschriebene Addition verallgemeinerungsfähig ist, d. h. ob an Stelle des Furans auch andere Homologe und Derivate des gleichen Typus zu verwenden sind, ob sich das Acrolein durch andere α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen ersetzen läßt und ob schließlich die katalytische Wirkung auf den Fall des SO₂ beschränkt ist oder nicht. Nachdem diese Fragen weitgehend beantwortet waren, konnte auch die Konstitutionsfrage in überzeugender Weise gelöst werden. Im folgenden soll die ersten Ergebnisse der Arbeit, die vier Additionen von:

Sylvan an Methyl-vinyl-keton
Sylvan an Phenyl-vinyl-keton

Furan an Methyl-vinyl-keton
Sylvan an Crotonaldehyd

beschrieben werden. Es handelt sich, wie vorweggenommen sei, in allen vier Fällen um „substituierende Additionen“. Die Addukte besitzen wegen

²⁾ Über die Umsetzung eines komplizierten Thiophen-Abkömmlings mit Maleinsäureanhydrid s. Clapp, Amer. chem. Journ. **61**, 2733 [1939].

³⁾ Diels u. Alder, A. **486**, 211 [1931].

⁴⁾ Scherlin, Berlin, Sserebrennikowa u. Rabinowitsch, C. **1939** I, 1971.

einiger bemerkenswert glatt verlaufender Abwandlungen zu acyclischen Verbindungen auch präparatives Interesse.

I) Sylvan und Methyl-vinyl-keton.

Nonandion-(2.8), Nonandion-(2.5), Nonantrion-(2.5.8).

In der Furan-Reihe sind Diensynthesen bislang nur mit den reaktionsfähigsten α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen, wie z. B. dem Maleinsäureanhydrid oder den Estern der Acetylendicarbonsäure ausgeführt worden⁵⁾. Beobachtungen mit weniger aktiven Philodienen wie Acrolein, Methyl-vinyl-keton und anderen Verbindungen vom gleichen Typus liegen noch nicht vor. Ergänzende Versuche in dieser Richtung ergaben bald, daß das Furan und seine Homologen — im Gegensatz zum Cyclopentadien — mit diesen schwächeren philodienen Komponenten nicht ohne weiteres reagieren. Methylfuran und Methyl-vinyl-keton z. B. zeigen auch bei wochenlangem Stehenlassen keine Neigung zur Addition.

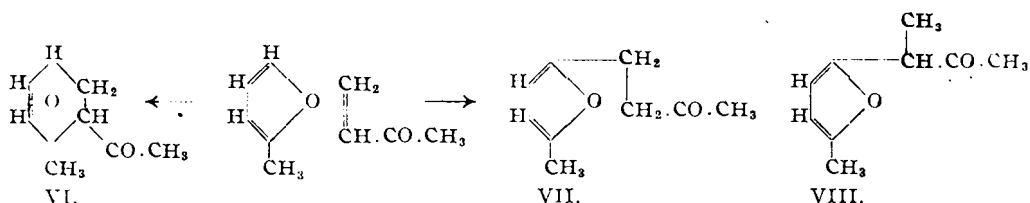
Fügt man dagegen zu einer Mischung von je 1 Mol. der beiden Addenden einige Tropfen einer wäßrigen Lösung von SO_2 , so setzt in kurzer Zeit eine freiwillig unter lebhafter Wärmeentwicklung verlaufende Reaktion ein. Die Produkte dieser Umsetzung sind ein hochmolekulares Harz und eine wohl definierte flüssige Verbindung, die ein einfaches Addukt der beiden Komponenten im molekularen Verhältnis vorstellt.

Systematische Versuche haben bald ergeben, daß an Stelle von Schwefliger Säure auch andere Katalysatoren die Anlagerung beschleunigen können. Gasförmiges SO_2 , 50-proz. Schwefelsäure, konz. wäßrige oder methylalkoholische Chlorwasserstoffsäure, Benzolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfonsäure, *p*-Toluolsulfinsäure-methylester sowie schließlich auch Dimethyl- und Diäthylsulfat zeigen im großen und ganzen die gleiche Wirkung. Ohne Einfluß auf die Reaktion blieben *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, konz. und 50-proz. Ameisensäure. Aus diesen Erfahrungen lassen sich allgemeine Zusammenhänge zwischen katalytischer Wirksamkeit und Konstitution des Kondensationsmittels vorerst noch nicht erkennen. Eine reine H-Ionenwirkung liegt offenbar nicht vor.

Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte haben wir unsere Aufmerksamkeit zunächst ausschließlich auf das einfache Addukt gerichtet, das in einer Ausbeute von 55—65% erhalten wird. Allein die Tatsache, daß seine Bildung nur unter Einwirkung von Kondensationsmitteln vor sich geht, läßt vermuten, daß die Addition keine Diensynthese vorstellt. Die Feststellung, daß das Addukt keinerlei Neigung zeigt, nach Art von Endoxo-Verbindungen mit Phenylazid unter Hydrotriazol-Bildung zu reagieren⁶⁾, bestärkt die Richtigkeit dieser Annahme. Offenbar scheidet also eine Konstitution VI für das Anlagerungsprodukt von Sylvan an Methyl-vinyl-keton aus, und die Frage nach einer „substituierenden Addition“ beider Komponenten, die zu einem Furan-keton VII führen müßte, ist zu prüfen. In Analogie zu den Erfahrungen in der Pyrrolreihe ist hierbei zunächst die Verlagerung des α -ständigen Wasserstoffatoms angenommen worden.

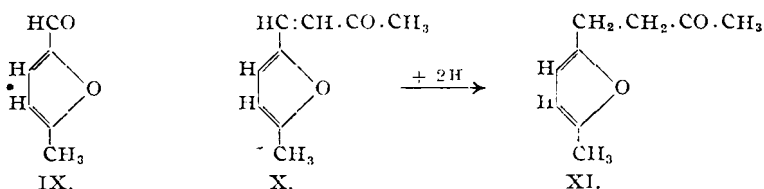
⁵⁾ Vergl. die neueste Zusammenstellung bei K. Alder, Die Methoden der Diensynthese, Die Chemie **55**, 53 [1942].

⁶⁾ Alder u. Stein, A. **485**, 211 [1931]; **501**, 1 [1933].



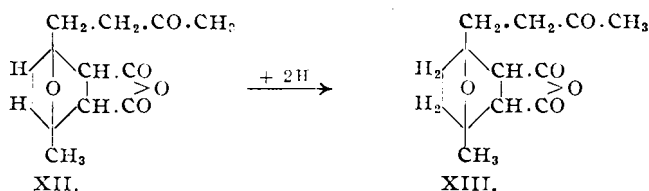
Die Unsymmetrie des Methyl-vinyl-ketons läßt für den Fall, daß die oben ausgesprochenen Annahmen zutreffen, neben VII noch eine zweite Möglichkeit voraussehen, die zu einem Furan-keton VIII mit verzweigter Seitenkette führen müßte. Durch die folgende Beweisführung wird diese Konstitution für das Addukt jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen.

Der einfachste Beweis für die Konstitution VII des Adduktes beruht in seiner Synthese auf einem Wege, der über die Struktur keinen Zweifel läßt. Das α -Methyl-furfurol (IX) wird mit Aceton zum [5-Methyl-furfuryliden]-aceton X kondensiert, das seinerseits bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in das [5-Methyl-furfuryl]-aceton (XI) übergeht.



Das [5-Methyl-furfuryl]-aceton (XI) erweist sich als identisch mit dem aus Sylvan und Methyl-vinyl-keton gewonnenen Addukt. Die Anlagerung der beiden Komponenten ist also eine „substituierende Addition“, bei der das α -Wasserstoffatom des Sylvans verlagert wird. Der Vorgang verläuft so, daß das Methyl-vinyl-keton im Addukt als unverzweigte Seitenkette erscheint.

Der Ketoncharakter des Adduktes VII ist durch die Darstellung eines Semicarbazons und eines 2.4-Dinitro-phenylhydrazons festgelegt. Als Furan-Abkömmling addiert es mit größter Leichtigkeit Maleinsäureanhydrid. Das entstehende Addukt zeigt alle Eigenschaften, die diesen Verbindungstypus kennzeichnen. Es ist sehr unbeständig und zerfällt bereits bei niedrigen Temperaturen rückläufig in seine Komponenten Maleinsäureanhydrid und [5-Methyl-furfuryl]-aceton. Zweifellos ist es als 3.6-Endoxo-3-[γ -keto-butyl]-6-methyl- Δ^4 -tetrahydro-*o*-phthalsäureanhydrid (XII) anzusprechen.

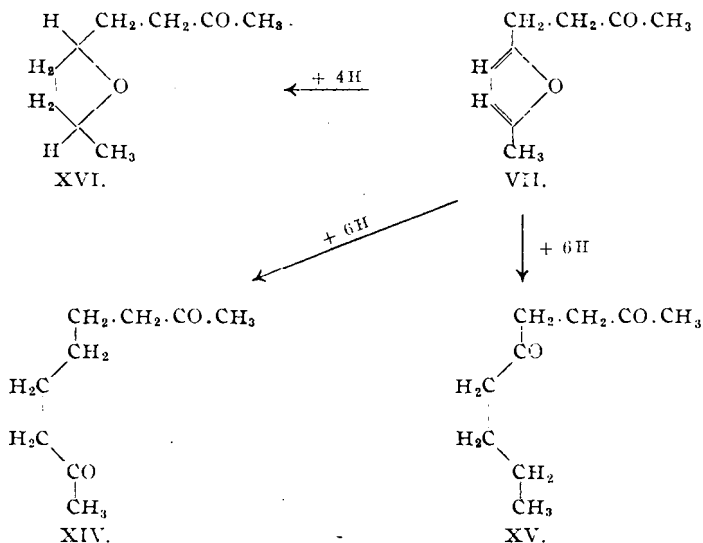


Die katalytische Hydrierung von XII ergibt — neben den Reduktionsprodukten der Spaltstücke — das 3.6-Endoxo-3-[γ -keto-butyl]-6-methyl-hexahydro-

phthalsäureanhydrid (XIII). Die Besetzung beider Nachbarstellungen der Carboxylgruppen mit Substituenten bringt eine besondere Stabilität des Anhydrids XIII mit sich. Es läßt sich, ohne dabei in die freie Säure überzugehen, aus Wasser umkristallisieren und löst sich auch in kalter 2-n. Soda-lösung nicht auf.

Zu überraschenden Ergebnissen führte die katalytische Hydrierung des Adduktes VII aus Sylvan und Methyl-vinyl-keton. Ohne Anwendung von Druck und erhöhter Temperatur verläuft die Wasserstoffaufnahme in Essig-esterlösung und mit Platindioxyd als Katalysator verhältnismäßig glatt, und mit bemerkenswerter Geschwindigkeit wird stets mehr als die für 2 Doppelbindungen ber. Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Produkte dieser Reduktion enthalten 2 acyclische Diketone, von denen eines als das in der Literatur bereits beschriebene⁷⁾ Nonan-dion-(2,8) (XIV) identifiziert werden konnte. Das zweite Diketon stellt zweifellos das noch unbekannte Nonandion-(2,5) (XV) vor. Als 1,4-Diketon bildet es mit Hydrazinhydrat ein charakteristisches Pyridazin-Derivat.

Das Auftreten der beiden Diketone XIV und XV unter den Reduktionsprodukten des Adduktes aus Sylvan und Methyl-vinyl-keton stellt einen neuen Beweis für seine Struktur eines [5-Methyl-furfuryl]-acetons (VII) vor:

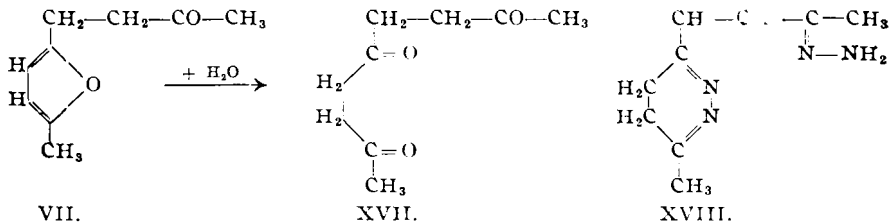


Die unter so auffallend milden Bedingungen erfolgende reduktive Öffnung des Furanringsystems scheint ein Reservat der hier studierten Furanketone vorzustellen. Sie ist unseres Wissens bislang noch nicht beobachtet worden.

Neben den beiden Diketonen XIV und XV finden sich unter den Produkten der katalytischen Hydrierung des [5-Methyl-furfuryl]-acetons (VII) auch flüchtigere Anteile. Ihre nähere Untersuchung steht zwar noch aus, doch hat sich zeigen lassen, daß die Perhydroverbindung des Adduktes, das [5-Methyl-tetrahydro-furfuryl]-aceton (XVI) in ihnen enthalten ist.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 55, 335 [1889].

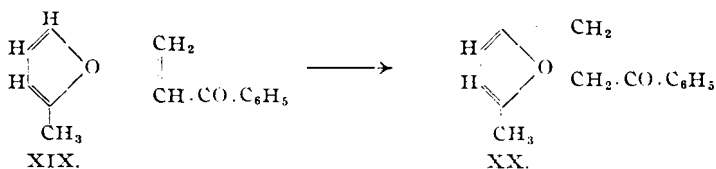
Mit bemerkenswerter Leichtigkeit hat sich der Furanring im [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII) durch Einwirkung von Salzsäure auch hydrolytisch öffnen lassen. Hierbei entsteht in guter Ausbeute (etwa 70–80% d. Th.) das noch unbekanntes Nonan-trion-(2.5.8) (XVII):



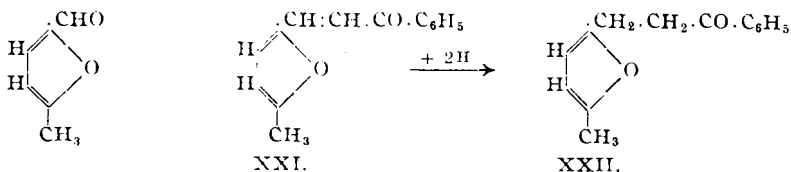
Als symmetrisches Triketon mit ausschließlich 1.4-ständigen Keto-Gruppen kann es bei der Umsetzung mit Hydrazin nur ein einziges Pyridazin-hydrazon-Derivat (XVIII) geben, das sich auch leicht hat fassen lassen.

II) Sylvan und Phenyl-vinyl-keton.

Wird bei der Reaktion mit Sylvan das Methyl-vinyl-keton durch das Phenyl-vinyl-keton (XIX) ersetzt, so gelangt man zu ganz analogen Ergebnissen. Es zeigt sich, daß auch bei dieser Addition die gleichen Katalysatoren wirksam sind wie bei der entsprechenden Umsetzung mit der Methyl-Verbindung. Lediglich nach der quantitativen Seite hin besteht insofern ein Unterschied als bei dem noch polymerisationsfreudigeren Phenyl-vinyl-keton die Entstehung des hochmolekularen Harzes auf Kosten des einfachen Adduktes begünstigt ist. Die Ausbeute an diesem Keton ist daher bei der Anlagerung von Sylvan an Phenyl-vinyl-keton kleiner. Was den Additionsverlauf angeht, so besteht volle Analogie, d. h. unter „substituierender Addition“ erfolgt die Bildung des [5-Methyl-furfuryl]-acetophenons (XX)⁴⁾:

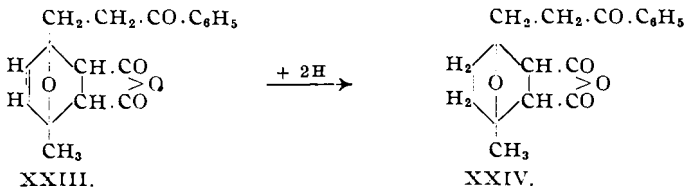


Der Konstitutionsbeweis für das Keton XX konnte wie bei der entsprechenden Verbindung VII aus Methyl-vinyl-keton durch Vergleichssynthese geführt werden. Das α -Methyl-furfurol läßt sich mit Acetophenon glatt zum [5-Methyl-furfuryliden]-acetophenon (XXI) kondensieren, das bei der katalytischen Hydrierung in das [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XXII) übergeht.



Das so bereitete [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XXII) erwies sich als identisch mit dem durch Addition von Sylvan an das Phenyl-vinyl-keton dargestellte Addukt (XX).

Als Furan-Abkömmling addiert das [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX) mit großer Leichtigkeit Maleinsäureanhydrid unter Bildung von 3,6-Endoxo-3-[γ -keto- γ -phenyl-propyl]-6-methyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XXIII), das die Zersetzlichkeit aller Addukte dieses Typus zeigt und erst durch katalytische Hydrierung zum 3,6-Endoxo-3-[γ -keto- γ -phenyl-propyl]-6-methyl-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XXIV) eine Stabilisierung erfährt:

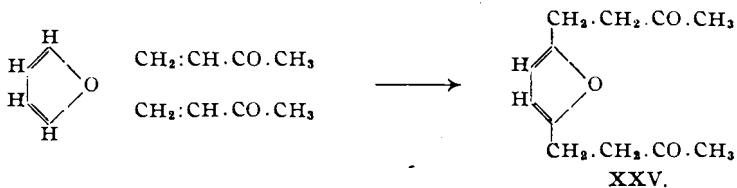


Abweichend von dem Verhalten der analog konstituierten Methylverbindung VII zeigt das [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX) unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung keinerlei Neigung zu einer reduktiven Spaltung des Furan-Kernes. Wahrscheinlich sind in diesem Falle energiereichere Bedingungen notwendig, um den gleichen Effekt herbeizuführen.

III) Furan und Methyl-vinyl-keton.

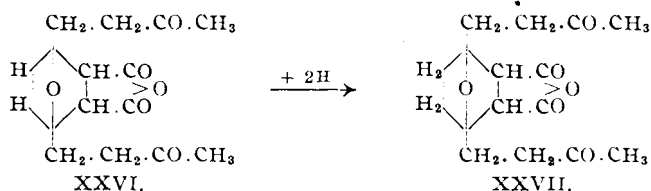
Dodekan-trion-(2.5.11) und Dodekan-tetraon-(2.5.8.11).

Die Übertragung der bisher beschriebenen Erfahrungen auf die Addition von Furan an das Methyl-vinyl-keton hatte das erwartete Ergebnis. Unter dem Einfluß der gleichen Kondensationsmittel erfolgt die Vereinigung der Komponenten. Es war vorauszusehen, daß in diesem Fall, in dem zwei freie Wasserstoffatome in α -Stellung zur Verfügung stehen, zwei Mol. Methyl-vinyl-keton mit einem Mol. Furan in Reaktion treten würden. Diese Erwartung ist eingetroffen, und nach den in den beiden vorangehenden Abschnitten gewonnenen Erkenntnissen muß dem Addukt die Konstitution eines 2,5-Bis-[γ -keto-butyl]-furans (XXV) zugesprochen werden.

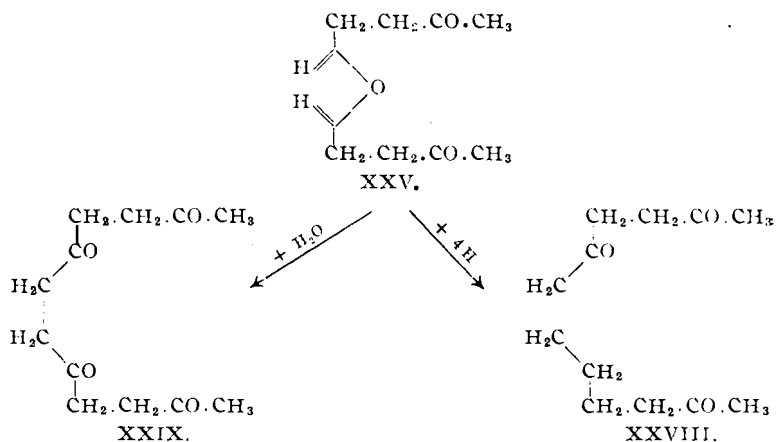


Mit der Struktur XXV für das neue Additionsprodukt stehen alle seine Umsetzungen in bestem Einklang. Die Darstellung eines Disemicarbazons und eines Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazons] läßt auf die Anwesenheit zweier

Keto-Gruppen schließen. Als Furan-Abkömmling gibt es mit Maleinsäureanhydrid sehr glatt ein Addukt, das alle Eigenschaften der zu erwartenden Endoxo-Verbindung XXVI, insbesondere die ausgeprägte Tendenz zum rückläufigen Zerfall in die Komponenten, zeigt. Bei der katalytischen Hydrierung zum 3,6-Endoxo-3,6-bis-[γ -keto-butyl]-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XXVII) tritt Stabilisierung ein. Die auffallend geringe Neigung dieses Anhydrids in die freie Säure überzugehen, steht in bestem Einklang mit der Struktur XXVII, die eine Nachbarstellung der beiden Ketobutyl-Reste zu den beiden Carboxylgruppen zum Ausdruck bringt. Auch sie darf als Argument dafür angesehen werden, daß bei der Addition von Furan an das Methyl-vinyl-keton die beiden α -ständigen H-Atome des Furans verlagert werden.



Beim 2,5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV) nimmt die reduktive Spaltung des Kernes durch katalytische Hydrierung einen besonders glatten Verlauf, offenbar, weil die Symmetrie des Moleküls nur 1 Triketon, das Dodekantrion-(2.5.11) (XXVIII) erwarten läßt:



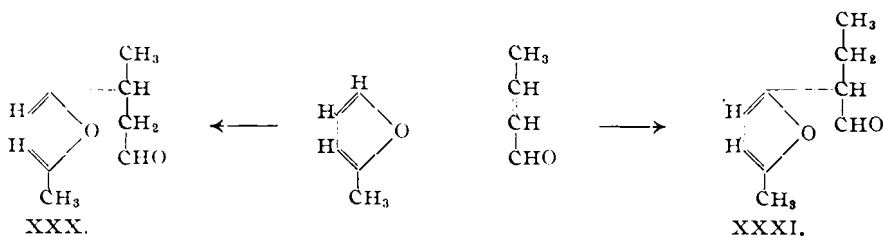
Das so in recht guter Ausbeute darzustellende Dodekantrion-(2.5.11) (XXVIII) ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es stellt einen ausgezeichnet definierten Stoff vor, der die Eigenschaften, insbesondere den niedrigen Schmelzpunkt, den blättrigen Habitus und die Löslichkeitsverhältnisse der (allerdings noch wenig untersuchten) aliphatischen Triketone von annähernd gleicher Molekülgröße zeigt. Insbesondere dem oben beschriebenen Nonantrion-(2.5.8) ist das neue Triketon XXVIII sehr ähnlich.

Ebenso wie die reduktive so läßt sich auch die hydrolytische Spaltung beim 2.5-Bis- $[\gamma$ -keto-butyl]-furan (XXV) glatt ausführen. Das Ergebnis einer solchen durch Erwärmen des Diketons mit Salzsäure leicht zu bewirkenden Ringsprengung ist das Dodekan-tetraon-(2.5.8.11) (XXIX), dessen Struktur durch die ausschließliche 1.4-Stellung sämtlicher Keto-Gruppen zueinander ausgezeichnet ist. Auch diese Verbindung stellt wie das Triketon XXVIII einen wohldefinierten krystallinen Stoff vor, der in seinem Verhalten jenem sehr ähnelt.

IV) Sylvan und Crotonaldehyd.

Im Zuge einer systematischen Variation der beiden Addenden haben wir auch die Addition von Sylvan an den Crotonaldehyd versucht und dabei festgestellt, daß diese Reaktion unter dem Einfluß der oben erprobten Kondensationsmittel durchführbar ist. Auch in diesem Falle entsteht neben einem höhermolekularen Produkt ein einfaches Addukt, das die Komponenten im Molverhältnis 1:1 enthält.

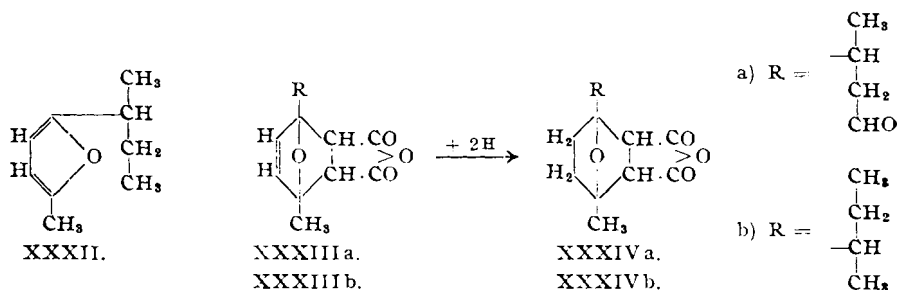
Unter der Annahme, daß es sich bei dieser Addition ebenfalls um eine „substituierende Addition“ handelt, bei der das Wasserstoffatom in α -Stellung des Sylvans verlagert wird, kommen zwei Strukturen XXX und XXXI für das Addukt in Betracht:



Bei der Reaktion entsteht nachweislich nur eine Verbindung. Die Entscheidung darüber, welche der beiden Strukturen XXX oder XXXI ihr zuzusprechen ist, war mit Hilfe der Oxydation mit Kaliumpermanganat zu fällen. Hierbei entsteht als einziges Abbauprodukt in guter Ausbeute die Methyl-bernsteinsäure, deren Auftreten die Alternative XXX oder XXXI klar zu Gunsten der zuerst genannten Struktur entscheidet.

Mit dieser Formulierung XXX eines β -[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyr-aldehyds für das Addukt aus Crotonaldehyd und Sylvan stehen sämtliche Umsetzungen im Einklang, die wir hiermit ausgeführt haben. Die Anwesenheit der unveränderten Aldehyd-Gruppe des Crotonaldehyds geht aus der Darstellung eines 2.4-Dinitro-phenylhydrazons und aus der Reduktion des Adduktes XXX nach der Methode von Wolff-Kishner eindeutig hervor, welche in sehr glatter Reaktion zu dem noch unbekanntem 5-Methyl-2-*sek.*-butyl-furan (XXXII) führt.

Der Furankern sowohl in diesem Reduktionsprodukt XXXII als auch in dem Addukt XXX läßt sich durch die Diensynthese beider Verbindungen mit Maleinsäureanhydrid sicherstellen. In beiden Fällen bilden sich mit größter Leichtigkeit die charakteristischen, labilen Endoxo-Verbindungen XXXIII a u. b, die sich durch Absättigung ihrer Doppelbindung stabilisieren lassen (XXXIV a u. b):



Die einzige Willkür, die in der Formulierung XXX für das Addukt aus Crotonaldehyd und Sylvan nach diesen Beobachtungen noch bleibt, ist die Annahme der Verlagerung des α -ständigen Wasserstoffs des Sylvans. Allerdings ist nach den beim Methyl-vinyl-keton gemachten Erfahrungen (s. o.) ein solcher Reaktionsverlauf auch beim Crotonaldehyd mehr als wahrscheinlich. Es soll versucht werden, auch diesen letzten Punkt in der Beweisführung durch ein direktes Verfahren von dieser Analogie unabhängig zu gestalten.

Die Untersuchung wird auch nach anderen Richtungen hin fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

I) Kondensation von α -Methyl-furan mit Methyl-vinyl-keton.

[5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII): 20 g Sylvan läßt man allmählich zu 17.1 g Methyl-vinyl-keton, das mit 1% Hydrochinon als Polymerisationsverzögerer stabilisiert und mit 2 Tropfen einer konz. wäbr. Lösung von Schwefliger Säure versetzt ist, zutropfen. Der mit einem Rückflußkühler versehene Kolben wird durch kaltes Wasser gekühlt. Dabei tritt alsbald eine rote Färbung ein und das Gemisch gerät, wenn man nicht sorgfältig kühlt, in lebhaftes Sieden. Nach beendeter Zugabe des Sylvans läßt man noch 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen und destilliert dann das Reaktionsprodukt im Vakuum. Nach einem kleinen Vorlauf von unverändertem Keton und Sylvan (3 g) destilliert das Addukt, das [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII), als farbloses, leicht bewegliches Öl von angenehmem, fruchtartigem Geruch über. Sdp.₁₂ 97—98°.

28.57, 33.07 mg Sbst.: 74.61, 85.93 mg CO₂, 20.40, 23.70 mg H₂O.

C₉H₁₂O₂ (152). Ber. C 71.1, H 7.9. Gef. C 71.2, 70.9. H 8.0, 8.0.

Die Ausbeute an Addukt beträgt 24 g (65% d. Th.). Im Licht färbt sich das Öl allmählich gelblich. Als Rückstand bleibt bei der Destillation eine pechartige, schwarzbraune Masse, die beim Erkalten fest wird (6 g).

Semicarbazon: Einige Tropfen des [5-Methyl-furfuryl]-acetons (VII) werden mit einer konz. wäbr. Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat und Na-acetat versetzt und einige Minuten geschüttelt. Dabei scheidet sich das Semicarbazon in fester Form ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bildet es glänzende, farblose Schuppen vom Schmp. 132°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 2 g [5-Methyl-furfuryl]-aceton werden mit 2.5 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 60 ccm Äthanol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon krystallinisch ab. Zur Analyse wird es 2-mal aus Acetonitril umkrystallisiert und bildet dann bichromatrote Blöckchen vom Schmp. 140°.

27.95, 26.48 mg Sbst.: 55.55, 52.74 mg CO₂, 12.17, 11.5 mg H₂O. — 26.60, 28.70 mg Sbst.: 3.88, 4.20 ccm N₂ (19°, 762 mm).
C₁₅H₁₆O₃N₄ (332). Ber. C 54.2, H 4.8, N 16.9. Gef. C 54.2, 54.3, H 4.9, 4.9, N 17.1, 17.1.

Katalytische Hydrierung des [5-Methyl-furfuryl]-acetons.

Nonandion-(2.8) (XIV) und Nonandion-(2.5) (XV): 20 g des Ketons VII werden in Essigester mit PtO₂ hydriert. Die Hydrierung verläuft mit mäßiger Geschwindigkeit. Zu Beginn ist sie ziemlich langsam, steigert sich jedoch im Laufe der Reaktion. Nach 3½ Tagen ist die Hydrierung beendet, und an Stelle der für zwei Doppelbindungen ber. Menge Wasserstoff von 6.5 l sind insgesamt 8.8 l aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und dem Abdampfen des Essigesters wird der ölige Rückstand im Vak. über eine Kolonne destilliert.

1. Frakt. 60—90°/12 mm: Leicht bewegliche, stark fruchtartig riechende wasserhelle Flüssigkeit. Da jedoch auch bei wiederholten Versuchen keine einheitliche siedende Fraktion erhalten werden konnte, wurde von einer Untersuchung dieser Fraktion Abstand genommen.

2. Frakt. 90—100°/12 mm: Auch dieser Anteil erweist sich als uneinheitlich. Die Viscosität ist etwas größer als bei der obigen Fraktion. Der Geruch ist schwach und wenig charakteristisch.

3. Frakt. 100—107°/12 mm: Wasserhelle, leicht viscose Flüssigkeit. Sie enthält das weiter unten beschriebene Nonan-dion-(2.5) (XV).

4. Frakt. 124—126°/13 mm: Erstarrt in der Vorlage sofort zu einer farblosen blättrigen Krystallmasse, die das Nonan-dion-(2.8) (XIV) vorstellt. Ausb. 4 g (20% d. Th.).

Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] des Nonan-dions-(2.5): 1 g der dritten Fraktion wird mit 2 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 50 ccm Äthanol ½ Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Schon während des Kochens scheidet sich das gebildete Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] ab. Nach dem Erkalten saugt man es ab und krystallisiert es aus Acetonitril zur Analyse 2-mal um. Es bildet dann glänzende orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 186°.

25.99, 25.14 mg Sbst.: 46.44, 45.02 mg CO₂, 10.82, 10.30 mg H₂O. — 25.10, 22.50 mg Sbst.: 4.68, 4.20 ccm N₂ (19°, 18°, 761, 761 mm).
C₂₁H₂₄O₈N₈ (516). Ber. C 48.8, H 4.7, N 21.7. Gef. C 48.8, 48.8, H 4.7, 4.6, N 21.8, 21.9.

Pyridazin des Nonan-dions-(2.5): 2 g der dritten Fraktion werden in 30 ccm Äthylalkohol mit 2 g Hydrazinhydrat versetzt und 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann destilliert man den Alkohol im Vak. ab und versetzt den Rückstand mit wenig Wasser. Dabei scheidet sich das Pyridazin des Nonandions-(2.5) in krystalliner Form ab. Man preßt die Verbindung auf Ton und krystallisiert sie zur Analyse aus Äther um. Sie scheidet sich dabei in schönen seidig glänzenden, farblosen Nadelbüscheln ab. Schmp. 94—95°. Das Pyridazin ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Merkwürdigerweise ist es sehr zersetzlich. Schon bei längerem Stehenlassen im Vakuumexsiccator über P₂O₅ oder CaCl₂ wandelt es sich in ein Öl um, das nicht mehr zur Krystallisation zu bringen ist.

19.94 mg Sbst.: 51.82 mg CO₂, 19.10 mg H₂O. — 24.56 mg Sbst.: 3.91 ccm N₂ (20°, 764 mm).

C₉H₁₆N₂ (152). Ber. C 71.1, H 10.5, N 18.4. Gef. C 70.9, H 10.7, N 18.6.

Nonan-dion-(2.8): Die vierte Fraktion wird 2-mal aus mittelsiedendem Benzin (70°) umkrystallisiert und dann in Form von glänzenden farblosen Blättchen erhalten, die brennend bitter schmecken. Schmp. 49—50°.

27.65, 26.86 mg Sbst.: 70.13, 68.0 mg CO₂, 25.11, 24.45 mg H₂O.

C₉H₁₆O₂ (156). Ber. C 69.2, H 10.3. Gef. C 69.2, 69.0, H 10.2, H 10.2.

Analyse und Eigenschaften der Verbindung deuten darauf hin, daß es sich um das in der Literatur⁸⁾ bereits beschriebene Nonan-dion-(2.8) (XIV) handelt. Die Annahme wird durch die folgenden Beobachtungen bewiesen.

Dioxim: 1 g Nonan-dion-(2.8), 1 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 1 g Pottasche werden in einem Gemisch von 25 ccm Methanol und 8 ccm Wasser aufgelöst. Nachdem die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur gestanden hat, verdünnt man mit Wasser und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Das beim Abdampfen des Äthers zurückgebliebene farblose, hochviscose Öl überläßt man in einem Vakuumexsiccator über konz. H₂SO₄ 2 Tage sich selbst. Nach dieser Zeit ist das Dioxim fast vollständig durchkrystallisiert. Man preßt es auf Ton ab und krystallisiert es aus Acetonitril um. Das so erhaltene Dioxim bildet farblose, schöne Spieße, die in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur⁹⁾ bei 84—85° schmelzen.

Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] des Nonan-dions-(2.8): 1 g Nonan-dion-(2.8) wird mit 1.7 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin 4 Stdn. in 50 ccm Äthylalkohol unter Rückfluß gekocht. Schon während des Siedens scheidet sich das Kondensationsprodukt krystallinisch ab. Zur Analyse wird es 2-mal aus Acetonitril umkrystallisiert. Kleine orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 156°.

22.37 mg Sbst.: 39.89 mg CO₂, 9.40 mg H₂O. — 20.86 mg Sbst.: 3.92 ccm N₂ (21°, 758.5 mm).

C₂₁H₂₄O₈N₈ (516). Ber. C 48.8, H 4.7, N 21.7. Gef. C 48.6, H 4.7, N 21.6.

Vergleichssynthese des Nonan-dions-(2.8) (XIV) (α , ω -Diacetyl-pentan).

Das nach den Angaber von Kipping und Perkin⁹⁾ erhaltene Nonan-dion-(2.8) (α , ω -Diacetyl-pentan) besitzt den gleichen Schmelzpunkt von 49—50° und das gleiche Aussehen wie das durch spaltende Hydrierung des [5-Methyl-furfuryl]-acetons erhaltene Produkt. Beide Diketone schmelzen bei der Mischprobe ohne Depression. Auch der Vergleich der Dioxime (Schmp. 85—86°) ergibt die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen.

Addition von Maleinsäureanhydrid an das [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII). 3.6-Endoxo-3-[γ -keto-butyl]-6-methyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XII).

Zu einer äther. Lösung von 3.1 g Maleinsäureanhydrid fügt man 2 g [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII) hinzu. Dabei tritt sofort eine intensive Gelbfärbung ein und nach etwa 24 Stdn. krystallisiert das Addukt XII in glasharten, glitzernden, farblosen Krystallen aus. Von einer Reinigung des Rohprodukts wurde Abstand genommen, da es nach der Art

⁸⁾ Kipping u. Perkin, Journ. chem. Soc. London **55**, 336 [1889].

⁹⁾ Kipping u. Perkin, Journ. chem. Soc. London **55**, 330 [1889].

dieser Verbindungen schon bei niedrigen Temperaturen eine Dissoziation in die Komponenten erleidet. Das rohe 3,6-Endoxo-3-[γ -keto-butyl]-6-methyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XII) zersetzt sich bei 84°.

Addition von Phenylazid: 2 g Addukt XII werden in Essigester gelöst und mit der ber. Menge Phenylazid versetzt. Nach einigen Tagen scheidet sich das Hydrotriazol in kleinen blaßgelblichen Kryställchen aus. Schmp. 207° (unter Zers.). Die Ausbeute ist auffälligerweise außerordentlich gering und steht in keinem Verhältnis zur angewandten Menge der Komponenten.

Katalytische Hydrierung zum 3,6-Endoxo-3-[γ -keto-butyl]-6-methyl-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XIII): 6 g Addukt XII werden in Essigester gelöst und mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt zu Beginn ziemlich langsam, später erhöht sich die Geschwindigkeit der Hydrierung jedoch beträchtlich. Es wird annähernd die für 3—4 Mol ber. Menge Wasserstoff aufgenommen.

Nach beendeter Reduktion filtriert man vom Katalysator ab und dampft den Essigester im Vak. ab. Dabei bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim Erkalten nur teilweise krystallinisch erstarrt. Dieses Gemisch wird mit 4-n. Soda versetzt und schwach erwärmt. Dabei geht der krystalline Teil in Lösung, während das Öl zurückbleibt. Das in der Sodalösung suspendierte Öl wird mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wäscht man mit Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Öl erstarrt beim Abkühlen teilweise. Bei der Destillation im Vak. geht der flüssige Bestandteil bei 90—105°/13 mm und der feste bei 123—125°/12 mm über. Letzteres erstarrt wieder krystallinisch (Schmp. 49—50°).

In dem flüssigen Teil ist das Nonandion-(2.5) (XV) enthalten. Es konnte durch die Darstellung des Bis-[2,4-dinitro-phenylhydrazons] identifiziert werden. Schmp. 186°. Der feste Anteil, Schmp. 49—50°, stellt das Nonandion-(2.8) (XIV) dar.

Eine Untersuchung beider Fraktionen führt also zu dem Ergebnis, daß die Hydrierungsprodukte des [5-Methyl-furfuryl]-acetons (VII) vorliegen, die offenbar einer teilweisen Dissoziation des Maleinsäureanhydrid-addukts XII ihre Entstehung verdanken.

Die Sodalösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert und scheidet nach 2-tägigem Stehenlassen das hydrierte Maleinsäureanhydrid-Addukt XIII krystallin ab. Das so erhaltene 3,6-Endoxo-3-[γ -keto-butyl]-6-methyl-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XIII) wird unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. Glänzende farblose Nadeln vom Schmp. 143°.

26.38, 26.90 mg Sbst.: 59.65, 60.78 mg CO_2 , 14.59, 14.92 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (252). Ber. C 61.9, H 6.3. Gef. C 61.7, 61.6, H 6.2, 6.2.

Die Anhydrid-Gruppierung in der Verbindung erweist sich als außerordentlich stabil. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erfolgt keine Hydrolyse, und auch in 2-n. Soda tritt in der Kälte keine Auflösung ein. Erst beim Ansäuern geht das Na-Salz in Lösung. Diese Lösung erweist sich als stabil gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung.

Schließlich wird das salzsaure Filtrat kräftig ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein krystalliner Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 183° bildet. Im Gemisch mit Bernsteinsäure tritt keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Auch dieser Befund spricht dafür, daß die normale Hydrierung des Addukts XII von einer Hydrierung seiner Spaltstücke begleitet ist.

Vergleichssynthese des [5-Methyl-furfuryl]-acetons (XI).

1) [5-Methyl-furfuryliden]-aceton (X): 50 g α -Methyl-furfurol und 75 g Aceton werden in $1\frac{1}{4}$ l Wasser gelöst und mit 90 g einer 10-proz. Natronlauge versetzt. Nach dem Zusatz der Lauge färbt sich die Lösung gelb und beginnt sich alsbald zu trüben. Nach 24 Stdn. extrahiert man das abgeschiedene gelbe Öl 4-mal mit Äther, wäscht die äther. Lösung mit

wenig 2-*n*. Essigsäure, anschließend mit Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers destilliert man das zurückgebliebene gelbe Öl im Vakuum. Sdp.₁₂ 124°. Das Destillat erstarrt bald in der Vorlage. Der Schmelzpunkt des [5-Methyl-furfuryliden]-acetons (X) liegt bei 35—36°. Ausb. 45 g. Im Destillierkolben hinterbleibt ein schwarzbrauner Rückstand.

2) Partielle katalytische Hydrierung des [5-Methyl-furfuryliden]-acetons (X) zum [5-Methyl-furfuryl]-aceton (XI): 5 g [5-Methyl-furfuryliden]-aceton werden in Methanol mit Pd-Kolloid als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt rasch, und nach etwa 3½ Stdn. ist die Hydrierung beendet. Die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff beträgt 830 ccm, die tatsächlich verbrauchte beläuft sich auf 1250 ccm¹⁰⁾. Das nach dem Abdampfen des Methanols zurückgebliebene Öl wird im Vak. über eine Kolonne destilliert. Das so erhaltene [5-Methyl-furfuryl]-aceton (XI) hat denselben Siedepunkt (97—98°/12 mm) und den gleichen charakteristischen Geruch wie die aus Sylvan und Methylvinyl-ke-ton erhaltene Verbindung. Zur Identifizierung wurden das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und das Maleinsäureanhydrid-Addukt XII dargestellt. Sie besitzen die gleichen Schmelzpunkte 140° bzw. 84° wie die auf dem anderen Wege dargestellten Verbindungen und zeigen auch bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung.

Ringsprengung beim [5-Methyl-furfuryl]-aceton¹¹⁾¹²⁾¹³⁾.

Hydrolyse zum Nonan-trion-(2.5.8) (XVII): 10 g [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII) erhitzt man mit 20 g Methanol und 15 g konz. Salzsäure 8 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Die Lösung bräunt sich bald. Nach beendeter Reaktion gießt man den Kolbeninhalt in eine Abdampfschale und engt die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad ein. Nach 1 Stde. fügt man zum Abdampfückstand 5 ccm konz. Salzsäure und nimmt nach kurzer Zeit so oft mit Wasser auf, bis die Salzsäure vertrieben ist. Nachdem auch das Wasser verdampft ist, läßt man den Schaleninhalt erkalten, wobei das dunkelbraune, schwach phenolartig riechende Öl krystallinisch erstarrt. Man preßt den weichen blättrigen Krystallkuchen auf Ton ab und destilliert das trockne Rohprodukt schließlich im Vakuum. Das Nonan-trion-(2.5.8) destilliert unter 16 mm unzersetzt bei 160—162°. In der Vorlage erstarrt es sofort krystallinisch. Ausb. 7 g.

Zur Analyse krystallisiert man das Triketon aus Petroläther unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Beim Erkalten scheidet sich das Nonan-trion in schneeweißen Blättchen von bitterem, brennendem Geschmack ab. Schmp. 59—60°.

25.67, 19.82 mg Sbst.: 59.85, 46.12 mg CO₂, 19.02, 14.93 mg H₂O.

C₉H₁₄O₃ (170). Ber. C 63.5, H 8.2. G.f. C 63.6, 63.5, H 8.3, 8.4.

Pyridazin-hydrazon (XVIII) des Nonan-trions-(2.5.8): 3 g Nonan-trion-(2.5.8) (XVII) werden mit 6 g Hydrazinhydrat und 25 ccm Methanol

¹⁰⁾ Hiernach scheint ein Teil des Ausgangsmaterials der totalen Hydrierung anheimgefallen zu sein.

¹¹⁾ In Anlehnung an Marckwald-Kehrer-Hofacker.

¹²⁾ A. 294, 167 [1896].

¹³⁾ B. 32, 1177 [1899].

6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann destilliert man den Alkohol im Vak. ab. Schon während des Einengens beginnt die Abscheidung farbloser Nadeln. Man versetzt mehrmals mit Wasser, engt jeweils wieder ein und dampft schließlich bis zur Trockne. Es hinterbleibt das Pyridazin-hydrazon des Nonan-trions-(2.5.8) als farbloser, kristalliner Rückstand.

Zur Analyse wird das Rohprodukt 2-mal aus einem Äther-Essigester-gemisch umkristallisiert. Die Verbindung ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In Äther, Petroläther, Benzin schwerer löslich. Sie bildet prachtvolle, glasklare, glänzende Nadeln vom Schmp. 123—124°.

21.82 mg Sbst.: 47.98 mg CO₂, 17.83 mg H₂O. — 22.79 mg Sbst.: 6.16 ccm N₂ (19°, 756 mm).

C₉H₁₆N₄ (180). Ber. C 60.0, H 9.0, N 31.1. Gef. C 60.0, H 9.1, N 31.4.

Die Wirksamkeit verschiedener Kondensationsmittel bei der Addition von Methyl-vinyl-keton an Sylvan.

1) 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton und 2 Tropfen konz. wäßr. Schweflige Säure läßt man in einem Kolben mit Rückflußkühler reagieren. Bald nach der Zugabe des Katalysators tritt Erwärmung und Braunfärbung ein. Man kühlt mehrmals durch Eintauchen in kaltes Wasser. Unterläßt man die Kühlung, so gerät die Masse in heftiges Sieden. Nach Beendigung der Reaktion läßt man noch einige Stunden stehen und destilliert dann die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum. Nach einem kleinen Vorlauf (2 g), der aus unverändertem Keton und Sylvan besteht, destilliert bei 97—98°/12 mm das [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII) über. Farbloses Öl. Ausb. 12 g (65% d. Th.). Im Destillationskolben hinterbleibt ein dunkler zäher Rückstand (3 g).

2) Zu einem Gemisch von 10 g Sylvan und 8.6 g Methyl-vinyl-keton leitet man langsam SO₂ in kleinen Blasen so lange ein, bis sich eine schwache Temperaturerhöhung und Dunkelfärbung bemerkbar machen. Nun bricht man das Einleiten von SO₂ ab und stellt den Kolben in kaltes Wasser, da sonst die Reaktion zu heftig verläuft. Die Aufarbeitung wird nach einigen Stunden wie oben vorgenommen. Ausbeute an [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII): 11 g (59% d. Th.); Dest.-Rückstd.: 3.5 g.

3) 10 g Sylvan und 8.6 g Methyl-vinyl-keton werden in einem Kolben mit 2 Tropfen einer 50-proz. Schwefelsäure versetzt. Dabei tritt alsbald neben einer Dunkelfärbung starke Erwärmung auf. Man mäßigt die Reaktion durch Köhlen des Kolbens in Wasser, Aufarbeitung wie oben. Ausbeute an [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII): 11.5 g (62% d. Th.); Dest.-Rückstd.: 2 g.

4) Ein Gemisch von 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton und 2 Tropfen einer 12-n. HCl-Lösung erwärmt sich in kurzer Zeit derart, daß Kühlung notwendig wird. Einige Stunden nach dem Abklingen der Reaktion wird wie oben aufgearbeitet. Ausbeute an [5-Methyl-furfuryl]-aceton: 9.7 g (52% d. Th.); Dest.-Rückstd.: 3 g.

5) Ein Gemisch von 10 g Sylvan, 8.6 g Keton und 2 Tropfen einer gesättigten Lösung von HCl in Methanol reagiert alsbald unter lebhafter Wärmeentwicklung. Man verfährt wie oben. Ausbeute an [5-Methyl-furfuryl]-aceton: 10 g (54% d. Th.); Dest.-Rückstd.: 2.8 g.

6) Ein Gemisch von 10 g Sylvan, 8.6 g Keton und 5 Tropfen *p*-Toluolsulfinsäure-methylester wird 22 Stdn. bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Schon nach kurzer Zeit setzt die Reaktion lebhaft ein, die zweckmäßig durch Kühlung gemäßig wird. Einige Stunden nach Beendigung der Wärmeentwicklung wird der Ansatz wie zuvor aufgearbeitet.

Vorlauf (unveränderte Ausgangsprodukte) etwa 1 g. Ausbeute an [5-Methyl-furfuryl]-aceton: 11 g (59% d. Th.); Dest.-Rückstd.: 3.5 g.

7) Werden zu einer Mischung von 10 g Sylvan und 8.6 g Methyl-vinyl-keton 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure hinzugefügt, so setzt fast augenblicklich eine lebhafte Reaktion ein, die durch Kühlen gemäßigt wird. Aufarbeitung wie in den voranstehenden Fällen. Ergebnis: Vorlauf (unveränderte Ausgangsprodukte) etwa 2 g. Ausbeute an [5-Methyl-furfuryl]-aceton: 10 g (54% d. Th.); Dest.-Rückstd.: 2.5 g.

8) 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton und 2 Tropfen *p*-Toluolsulfochlorid. Reaktionsverlauf und Aufarbeitung wie in den vorangehenden Fällen. Ergebnis: Vorlauf (unveränderte Ausgangsprodukte) etwa 2 g. Ausbeute an [5-Methyl-furfuryl]-aceton: 10 g (54% d. Th.); Dest.-Rückstd.: etwa 2 g.

9) 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton und 2 Tropfen Benzolsulfochlorid. Reaktionsverlauf, Aufarbeitung und Ergebnis wie bei Nr. 8.

10) 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton und 2 Tropfen Diäthylsulfat. Das Gemisch reagiert sofort. Reaktionsverlauf, Aufarbeitung und Ergebnis wie bei Nr. 8 und 9.

11) 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton und 2 Tropfen Dimethylsulfat. Verlauf wie oben. Ergebnis: Vorlauf: 1.5 g. [5-Methyl-furfuryl]-aceton: 11 g (59% d. Th.); Dest.-Rückstd.: 2 g.

12) 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton und 5 Tropfen *p*-Toluolsulfonsäure-methylester werden mehrere Tage stengelassen. Es trat weder eine Erwärmung noch eine Dunkelfärbung ein. Bei nochmaliger Zugabe von 5 Tropfen des Esters war ebenfalls keine Reaktion festzusetzen. Nach 10 Tagen wurde der Ansatz destilliert. Dabei gingen die Ausgangsmaterialien unverändert über.

13) 10 g Sylvan, 8.6 g Methyl-vinyl-keton werden 1 Stde. bei 100° im Rohr mit 2 Tropfen 50-proz. wäbr. Ameisensäure erhitzt. Das Gemisch hatte dasselbe Aussehen wie vor dem Erhitzen. Zwischen 60° und 85°/760 mm destilliert die Hauptmenge der Ausgangsmaterialien unverändert. Der Rest (2 g) geht bei 90—120°/15 mm als gelbe Flüssigkeit über, die den Geruch nach monomerem Methyl-vinyl-keton zeigte. Ein Destillationsrückstand wird bei diesem Ansatz nicht beobachtet.

14) Bei diesem Versuch wurde 100-proz. Ameisensäure als Kondensationsmittel verwendet. Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen ist auch in diesem Falle das Ergebnis das gleiche wie bei Nr. 13: Die Bildung des [5-Methyl-furfuryl]-acetons tritt nicht ein.

15) 10 g Sylvan und 8.6 g Methyl-vinyl-keton zeigten, ohne Kondensationsmittel sich selbst überlassen, auch nach monatelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur keine Anzeichen einer Kondensation.

Auch beim Erhitzen der Komponenten auf 100° im Rohr erfolgte keine Addition. Die Anwesenheit der in den vorangehenden Fällen erprobten, wirksamen Kondensationsmittel ist also für den Eintritt der Addition notwendig.

II) Kondensation von α -Methyl-furan mit Phenyl-vinyl-keton.

[5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX): 9.2 g Sylvan und 15 g Phenyl-vinyl-keton (frisch hergestellt¹⁴⁾ und mit 1% Hydrochinon als Polymerisationsverzögerer versetzt) werden mit 2 Tropfen konz. H₂SO₃-Lösung versetzt. Es treten alsbald Erwärmung und zunehmende Färbung nach Dunkelrot ein. Die Reaktion wird durch wiederholtes Kühlen in kaltem Wasser gemäßigt.

Nach beendeter Reaktion läßt man den Ansatz noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Hierauf destilliert man das Reaktionsprodukt im Vakuum. Nach einem geringen Vorlauf von unverändertem Sylvan geht das Addukt, das [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX), bei 175—177°/13 mm als schwach gelbes, etwas viscoses Öl über. Es besitzt einen schwachen, angenehm blumigen

¹⁴⁾ Allen, Bell, Bell u. van Allan, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 656 [1940].

Geruch und färbt sich bei längerem Stehenlassen am Licht bräunlich. Ausb. 6.1 g (25% d. Th.). Als Destillationsrückstand hinterbleibt ein braunschwarzes hochviscoses Harz (13 g).

26.52 mg Sbst.: 76.47 mg CO₂, 15.90 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₂ (214). Ber. C 78.5, H 6.5. Gef. C 78.6, H 6.7.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Zu einer Lösung von 1.4 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 40 ccm Äthylalkohol fügt man 1.5 g [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX) und erhitzt das Gemisch 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Erkalten scheidet sich das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon in orange-farbenen, prächtigen glänzenden Blättchen ab. Zur Analyse wird es 2-mal aus Acetonitril umkrystallisiert. Schnmp. 120°.

21.45 mg Sbst.: 47.74 mg CO₂, 8.89 mg H₂O. -- 24.91 mg Sbst.: 3.02 ccm N₂ (19.7°, 758 mm).

C₂₀H₁₈C₆N₄ (394). Ber. C 60.9, H 4.6, N 14.2. Gef. C 60.7, H 4.6, N 14.1.

Versuche einer katalytischen Hydrierung des [5-Methyl-furfuryl]-acetophenons: 5 g Keton werden in Essigester mit PtO₂ als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 8 Stdn. sind 180 ccm Wasserstoff aufgenommen. Diese Menge dürfte praktisch nur der Katalysator verbraucht haben, da auch bei weiterem Schütteln nichts mehr absorbiert wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und dem Abdampfen des Essigesters wird das Ausgangsprodukt unverändert zurückerhalten. Sdp.₁₃ 175—177°.

Addition von Maleinsäureanhydrid an [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX).

3,6-Endoxo-3-[γ -keto- γ -phenyl-propyl]-6-methyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XXIII): Zu einer Lösung von 0.5 g Maleinsäureanhydrid in Äther fügt man 1 g [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon. Dabei tritt eine intensive Gelbfärbung auf. Nach 1½ Tagen krystallisiert das Addukt XXIII in feinen farblosen Nadelchen aus. Schnmp. 109° (Rohprodukt). Zur Entfernung von unverbrauchtem Maleinsäureanhydrid wird das Addukt nach dem Absaugen mehrmals mit Äther gewaschen. Da schon bei mäßigem Erhitzen des Adduktes Zerfall in die Komponenten eintritt, wurde von einer Reinigung durch Umkrystallisieren abgesehen.

Katalytische Hydrierung des Adduktes XXIII zum 3,6-Endoxo-3-[γ -keto- γ -phenyl-propyl]-6-methyl-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XXIV): 0.9 g des im voranstehenden Abschnitt beschriebenen Adduktes XXIII werden in Essigester mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist mäßig. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff wird vom Platin abfiltriert und der Essigester bei einer Badtemperatur von 45° im Vak. abdestilliert. Dabei hinterbleibt das Produkt als farbloser krystallinischer Rückstand, der 1-mal aus Wasser und zur Analyse noch 2-mal aus Essigester-Ligroin umkrystallisiert wird. Schöne weiße Nadelchen vom Schmp. 145°.

19.30, 25.53 mg Sbst.: 48.29, 59.27 mg CO₂, 10.32, 12.48 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₂ (314). Ber. C 68.8, H 5.7. Gef. C 68.8, 68.7, H 6.0, 5.9.

Das 3,6-Endoxo-3-[γ -keto- γ -phenyl-propyl]-6-methyl-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XXIV) geht nur schwer in die freie Säure über. Aus Wasser

läßt es sich unverändert umkrystallisieren, und auch in Sodalösung tritt erst in der Wärme Salzbildung ein. Die Lösung des Natriumsalzes erweist sich erwartungsgemäß gegen Permanganat als gesättigt.

Vergleichssynthese des [5-Methyl-furfuryl]-acetophenons (XXII).

1) [5-Methyl-furfuryliden]-acetophenon (XXI): 30 g α -Methyl-furfurol und 33 g Acetophenon versetzt man in 250 g Methanol mit 18 g einer 10-proz. wäbr. Natronlauge. Nach 24-stdg. Stehenlassen fügt man Wasser hinzu und äthert das abgeschiedene braune Öl 2—3-mal aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden zunächst mit 2-n. Essigsäure und anschließend mehrere Male mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat dampft man den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Unter 12 mm geht das [5-Methyl-furfuryliden]-acetophenon (XXI) als hochviscoses, blaßgelbes Öl von angenehmem, an Benzaldehyd erinnerndem Geruch bei 200° über. Es erstarrt in der Vorlage zu einer Masse von prachtvollen, gelben, glänzend-durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 66°. Ausb. 45 g.

2) Katalytische Hydrierung des [5-Methyl-furfuryliden]-acetophenons (XXI) zum [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XXII): Man löst 5 g [5-Methyl-furfuryliden]-acetophenon (XXI) in Methanol, fügt zur Lösung etwas Pd-Kolloid hinzu und schüttelt den Ansatz in einer Wasserstoffatmosphäre. Es wird etwas mehr als die für eine Doppelbindung ber. Wasserstoffmenge aufgenommen (710 ccm statt 585). Die Hydrierung erfolgt langsam.

Nach dem Abdestillieren des Methanols wird das Reduktionsprodukt im Vak. destilliert. Unter 13 mm geht es bei 175—177° als etwas viscoses, blaßgelbes Öl über, das den gleichen angenehm blumigen Geruch hat, wie das durch Kondensation von Sylvan mit Phenyl-vinyl-ke-ton erhaltene Produkt.

Zur Identifizierung wurde das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon dargestellt. Es hat den gleichen Schmelzpunkt von 120° wie das oben beschriebene 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des aus Sylvan und Phenyl-vinyl-ke-ton gewonnenen [5-Methyl-furfuryl]-acetophenons (XX). Bei der Mischprobe zeigten die beiden Präparate keine Schmelzpunktserniedrigung.

Darüber hinaus wurde die Identität der beiden Ketone auch durch den Vergleich der beiden Addukte an Maleinsäureanhydrid festgelegt.

Versuch einer Ringsprengung beim [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX).

Ein Versuch, beim [5-Methyl-furfuryl]-acetophenon (XX) den Ring unter denselben Bedingungen hydrolytisch zu öffnen wie beim [5-Methyl-furfuryl]-aceton (VII) führte zu keinem Ergebnis. Ein krystallisiertes Trike-ton konnte vorerst nicht gefaßt werden.

III) Kondensation von Furan mit Methyl-vinyl-ke-ton.

2,5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV): 20 g Furan werden mit 40,2 g Methyl-vinyl-ke-ton (mit 1% Hydrochinon stabilisiert) und 2 Tropfen einer wäbr. Lösung von Schwefliger Säure 2 Stdn. im Rohr auf 130° erhitzt. Beim Öffnen zeigt sich kein Überdruck. Der dunkelbraune Rohrinhalt wird im Vak. destilliert. Dabei erhält man nach einem geringen Vorlauf von dimerem

Methyl-vinyl-keton (Sdp.₁₅ 60—80°) das 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV) als leicht bewegliches, farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 174—176°. Die neue Verbindung besitzt einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch. Bei längerem Stehenlassen am Licht nimmt sie eine bräunliche Farbe an. Ausb. 20 g (33% d. Th.).

27.78 mg Sbst.: 70.30 mg CO₂, 19.30 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₃ (208). Ber. C 69.2, H 7.7. Gef. C 69.4, H 7.8.

Als Destillationsrückstand bleibt in beträchtlicher Menge ein braunschwarzes, hochviscoses Öl im Kolben, das beim Erkalten ganz fest wird. Von seiner Untersuchung wurde vorerst abgesehen.

Disemicarbazon: Eine kleine Probe des 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furans (XXV) wird mit einer konz. wäbr. Lösung von Semicarbazid-acetat einige Minuten geschüttelt. Dabei scheidet sich alsbald das Disemicarbazon als feste farblose Masse ab. Aus Dioxan farblose Krystalldrusen, Schmp. 181°.

Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]: 1.3 g 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV) werden mit 2.2 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 50 ccm Äthylalkohol 2 Stdn. erhitzt. Schon während des Kochens scheidet sich das Produkt krystallin ab. Nach dem Abkühlen saugt man es ab und krystallisiert es zur Analyse 2-mal aus Acetonitril um. Gelbe, büschelförmig angeordnete Spieße. Schmp. 168°.

20.02 mg Sbst.: 37.31 mg CO₂, 7.97 mg H₂O. — 23.84 mg Sbst.: 4.02 ccm N₂ (18.5°, 765 mm).

C₂₄H₂₄O₉N₈ (568). Ber. C 50.7, H 4.2, N 19.7. Gef. C 50.8, H 4.5, N 19.9.

Katalytische Hydrierung des 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furans (XXV).

Dodekan-trion-(2.5.11)(XXVIII): 5 g 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV) werden in Essigester-Lösung mit PtO₂ hydriert. Die Reduktion geht sehr rasch vonstatten, und in etwa 2 Stdn. ist etwas mehr als die für 2 Doppelbindungen ber. Menge Wasserstoff aufgenommen.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und dem vorsichtigen Abdampfen des Essigesters bei 50° (Wasserbadtemperatur) bleibt ein fast farbloses Öl zurück, das beim Erkalten vollständig krystallinisch erstarrt.

Zur Analyse wird 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert. Das Dodekan-trion-(2.5.11) (XXVIII) bildet farblose, glänzende Blättchen von brennendem Geschmack. Schmp. 69—70°.

25.13, 24.83 mg Sbst.: 62.86, 61.80 mg CO₂, 21.25, 20.75 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₃ (212). Ber. C 67.9, H 9.4. Gef. C 68.2, 67.9, H 9.5, 9.4.

Den Versuchen, ein definiertes Pyridazinderivat des Dodekantrions zu erhalten, war kein Erfolg beschieden. Es entstand nur ein farbloses, hochviscoses Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Addition von Maleinsäureanhydrid an das 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXVI).

3.6-Endoxo-3.6-bis-[γ -keto-butyl]- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XXVI): 2 g Maleinsäureanhydrid, in Äther gelöst, werden mit 4.2 g 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV) versetzt. Beim Zusammengeben tritt Gelbfärbung ein und nach 2 Tagen krystallisiert das Addukt in wohlausgebildeten, büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Nach dem Absaugen wäscht man das Rohprodukt mit Äther. Schmp. 88°, unter Zerfall in die Komponenten. Diese Dissoziation erfolgt allmählich bereits bei Raumtemperatur. Die Präparate zeigen den Geruch nach 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV) und zersetzen sich bei längerem Aufbewahren unter Dunkelfärbung.

Katalytische Hydrierung zum 3.6-Endoxo-3.6-bis[γ -keto-butyl]-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XXVII): 1.5 g des eben beschriebenen Addukts XXVI werden in Essigester-Lösung mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Die Reduktion erfolgt mit mäßiger Geschwindigkeit. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff kommt die Reaktion zum Stillstand. Man filtriert vom Katalysator ab und verdampft den Essigester aus einem Wasserbad im Vakuum. Dabei hinterbleibt ein farbloser krystalliner Rückstand, der zur Analyse 2-mal aus Wasser umkrystallisiert wird. Lange, glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 141° . Die neue Verbindung erweist sich als beständig gegen eine sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung. Sie läßt sich unverändert aus Wasser umkrystallisieren und löst sich auch nicht in kalter 2-n. Soda auf

25.10, 27.06 mg Sbst.: 57.43, 61.99 mg CO_2 , 14.28, 15.51 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (308). Ber. C 62.3, H 6.5. Gef. C 62.4, 62.3, H 6.4, 6.4.

Ringsprengung beim 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV).

Hydrolyse zum Dodekan-tetraon-(2.5.8.11) (XXIX): 5 g 2.5-Bis-[γ -keto-butyl]-furan (XXV) werden mit 7 g konz. Salzsäure in 10 g Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anfangs farblose Lösung färbt sich rasch dunkelbraun. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einem hellbraunen Krystallbrei. Man gießt die durch Erwärmen wieder verflüssigte Masse in eine Schale und dampft nun auf dem Wasserbad mehrmals mit etwas Wasser die Salzsäure ab. Nach dem Erkalten preßt man den Krystallkuchen auf Ton ab. Die jetzt nur noch schwach gefärbten blättrigen Krystalle werden unter Zusatz von Tierkohle aus einem Essigester-Petroläther-Gemisch 2-mal umkrystallisiert.

Das so erhaltene Dodekan-tetraon-(2.5.8.11) (XXIX) bildet wohlausgebildete, glasklare Täfelchen vom Schmp. $96-97^\circ$.

20.25 mg Sbst.: 47.39 mg CO_2 , 14.32 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226). Ber. C 63.7, H 8.0. Gef. C 63.8, H 7.9.

Das Tetraketon XXIX löst sich leicht in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Es gelang vorerst nicht, mit Hydrazin ein definiertes Pyridazin-Derivat herzustellen. Bei allen Versuchen wurden farblose hochviscose Öle erhalten, die keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigten.

IV) Kondensation von α -Methyl-furan mit Crotonaldehyd.

β -[5-Methyl-furyl-(2)]-n-butyr-aldehyd (XXX).

10 g Sylvan und 8.6 g Crotonaldehyd werden mit 4 Tropfen *p*-Toluolsulfinsäure-methylester versetzt. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion unter Rotfärbung und gleichzeitiger Erwärmung ein, so daß es zweckmäßig ist, von Zeit zu Zeit mit Wasser zu kühlen. Nach dem Abklingen der Umsetzung läßt man den Ansatz noch 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und destilliert das Rohprodukt im Vakuum. Nach einem geringen Vorlauf, der aus unveränderten Ausgangsmaterialien besteht, geht das Additionsprodukt XXX zwischen $85-92^\circ/14$ mm als schwach gefärbtes Öl über. Ausb. 4.5 g (24% d. Th.). Im Kolben hinterbleibt ein dunkles hochviscoses Öl, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

25.33, 26.94 mg Sbst.: 65.88, 70.06 mg CO_2 , 18.25, 18.79 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152). Ber. C 71.1, H 7.9. Gef. C 70.9, 70.9, H 8.1, 7.8.

Das Addukt wird zur Entfernung von Zersetzungsprodukten des Kondensationsmittels zweckmäßig mit verd. Sodalösung, anschließend mit verd.

Schwefelsäure und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man es im Vak. über eine Kolonne. Der so dargestellte β -[5-Methyl-furyl]-*n*-butyraldehyd (XXX) bildet eine wasserhelle farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 88°. Der Geruch der neuen Verbindung ist intensiv und ähnlich demjenigen, der die Addukte von Butadien und Isopren an Crotonaldehyd auszeichnet. An der Luft färbt sich der Aldehyd allmählich blaßgelb.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: 1.3 g des Adduktes XXX gibt man zu einer Lösung von 1.5g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 50 ccm Äthylalkohol und erhitzt die Reaktionsflüssigkeit 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Erkalten krystallisiert das Kondensationsprodukt aus.

Zur Analyse wird es 2-mal aus Äthanol umkrystallisiert und bildet dann orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 98°.

20.64 mg Sbst.: 41.07 mg CO₂, 8.93 mg H₂O. — 21.40 mg Sbst.: 3.14 ccm N₂ (19.4°, 755.5 mm).

C₁₆H₁₆O₆N₄. Ber. C 54.2, H 4.8, N 16.9. Gef. C 54.3, H 4.8, N 17.0.

Addition von Maleinsäureanhydrid an den β -[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyraldehyd: 3 g Anhydrid werden in Äther gelöst und mit 4.6 g β -[5-Methyl-furyl]-*n*-butyraldehyd (XXX) versetzt. Beim Zusammengeben der Addenden tritt eine Gelbfärbung ein. Nach 3 Tagen krystallisiert das Additionsprodukt XXXIIIa in prachtvoll ausgebildeten, glitzernden, farblosen Krystallen aus. Man saugt es ab und wäscht es mit Äther. Schmp. 84—85° unter Zerfall in die Komponenten.

Das ungesättigte Addukt entfärbt eine sodaalkalische Permanganat-Lösung augenblicklich. Es ist in Wasser und 2-*n*. Soda unlöslich.

Katalytische Hydrierung des Adduktes XXXIIIa: 2 g Addukt XXXIIIa werden in Essigester gelöst und mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Die Reduktion erfolgt rasch. Nach der Aufnahme von etwas mehr als der für 1 Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff filtriert man vom Katalysator ab und verdampft den Essigester im Vacuum. Es bleibt eine bräunliche Krystallmasse zurück, die zur Analyse 2-mal aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Prachtvolle schneeweiße Nadelbüschel vom Schmp. 146°. Das hydrierte Anhydrid ist unlöslich in kalter 2-*n*. Soda. Gegen sodaalkalisches Permanganat erweist es sich als gesättigt.

13.00 mg Sbst.: 29.40 mg CO₂, 7.40 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₈ (252). Ber. C 61.9, H 6.3. Gef. C 61.8, H 6.4.

Reduktion des β -[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyraldehyds nach Wolff-Kishner.

5-Methyl-2-*sek*.-butyl-furan (XXXII).

Eine Lösung von 10 g β -[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyraldehyd in 10 ccm Methanol wird unter Kühlung mit 10 g Hydrazinhydrat versetzt. In diese Mischung trägt man allmählich 10 g gepulvertes Ätzkali ein. Die Lösung erwärmt sich, und alsbald tritt eine Gasentwicklung ein. Man erhitzt nun den Ansatz 5 Stdn. auf dem Sandbad unter Rückfluß. Dabei werden, wie berechnet, 1.5 l Stickstoff abgespalten. Nach beendeter Reaktion verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, äthert sie 3-mal aus, wäscht die äther. Lösung nacheinander mit verd. Salzsäure, mit 2-*n*. Soda und mit Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand im Vak. destilliert. Bei 46°/13 mm geht das Produkt, das 5-Methyl-2-*sek*.-butyl-furan (XXXII), ohne Vor- und Nachlauf als ein leicht bewegliches, farbloses, angenehm riechendes Öl über. Die Verbindung

ist schon bei Raumtemperatur leicht flüchtig. Am Licht färbt sie sich langsam hellgrünlich. Ausb. 6.5 g.

22.33, 25.55 mg Sbst.: 64.75, 73.29 mg CO₂, 20.58, 23.26 mg H₂O.

C₉H₁₄O (138). Ber. C 78.3, H 10.1. Gef. C 78.4, 78.2, H 10.2, 10.2.

Addition von Maleinsäureanhydrid an das 5-Methyl-2-*sek.*-butyl-furan (XXXII). 3.6-Endoxo-3-*sek.*-butyl-6-methyl-Δ⁴-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XXXIIIb): 2 g Maleinsäureanhydrid werden in Äther gelöst und mit 2.7 g 5-Methyl-2-*sek.*-butyl-furan (XXXII) versetzt. Beim Zusammenfügen tritt Gelbfärbung ein. Das Addukt krystallisiert jedoch nicht aus, da es in Äther sehr leicht löslich ist. Man gießt deshalb die gelbe Lösung nach 24-stdg. Stehenlassen in eine flache Schale und läßt den Äther verdunsten. Es hinterbleibt ein blaßgelber krystalliner Rückstand, den man auf Ton abpreßt und zur Entfernung von überschüssigem Maleinsäureanhydrid in einem Mörser mit etwas Wasser verreibt. Dann preßt man das Addukt erneut auf Ton ab.

Das so dargestellte Präparat zersetzt sich bei 72° rückläufig in seine Komponenten. Gegen eine sodaalkalische Permanganat-Lösung erweist es sich erwartungsgemäß als stark ungesättigt.

Katalytische Hydrierung des Adduktes XXXIIIb zum 3.6-Endoxo-3-*sek.*-butyl-6-methyl-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XXXIVb): 2 g Addukt XXXIIIb werden in Essigester mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Die Reduktion erfolgt langsam und an Stelle der für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff von 200 ccm werden 270 ccm aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von Platin wird der Essigester im Vak. verdampft. Es bleibt ein braunes Öl zurück, das im Vak.-Exsiccator über Chlorcalcium bald krystallinisch erstarrt. Das Rohprodukt wird zur Analyse aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther umkrystallisiert. Das 3.6-Endoxo-3-*sek.*-butyl-6-methyl-hexahydro-phthalsäureanhydrid (XXXIVb) bildet feine farblose Nadelchen vom Schmp. 127°.

24.12 mg Sbst.: 57.75 mg CO₂, 16.60 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄ (238). Ber. C 65.5, H 7.6. Gef. C 65.3, H 7.7.

Gegen eine sodaalkalische Permanganat-Lösung erweist sich das hydrierte Anhydrid als beständig.

Oxydativer Abbau des β-[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyraldehyds zur Methyl-bernsteinsäure.

10 g β-[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyraldehyd werden in 250 ccm Wasser suspendiert und unter Einleitung von CO₂ und mechanischem Rühren tropfenweise mit 1750ccm 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Die Oxydation dauert mehrere Tage. Denkleinen Überschuß an Permanganat entfernt man durch Erwärmen mit Methanol auf dem Wasserbad, filtriert heiß vom Mangandioxydhydrat ab und engt das klare Filtrat im Vak. ein. Wenn die Flüssigkeitsmenge noch etwa 200 ccm beträgt, säuert man sie mit Salzsäure an und dampft den Ansatz jetzt vollständig im Vak. zur Trockne. Der staubtrockne Rückstand wird nun im Soxhlet mehrere Stunden mit Äther ausgezogen. Schon während des Extrahierens beginnt die Abscheidung von schönen glasklaren Krystallen, die man nach beendeter Extraktion durch Einengen vervollständigt.

Das rohe Oxydationsprodukt wird unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert und bildet dann farblose Prismen vom Schmp. 112°.

27.15, 23.49 mg Sbst.: 45.40, 39.26 mg CO₂, 15.17, 13.08 mg H₂O.

C₈H₈O₄ (132). Ber. C 45.5, H 6.1. Gef. C 45.6, 45.6, H 6.3, 6.2.

Das Ergebnis der Analyse, der Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, daß Methyl-bernsteinsäure vorliegt, und die Dar-

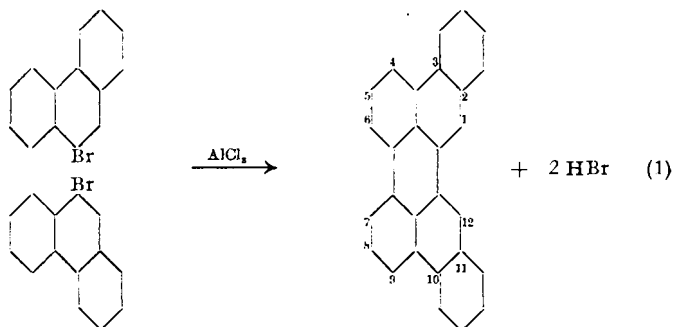
stellung des charakteristischen Anhydrids vom Schmp. 36°, die nach den Angaben der Literatur durch Kochen des Oxydationsproduktes mit Acetylchlorid durchgeführt wurde, nimmt dieser Auffassung jeden Zweifel.

Durch Untersuchung aller anfallenden Mutterlaugen wurde geprüft, ob außer der Methyl-bernsteinsäure noch andere Produkte beim oxydativen Abbau des β -[5-Methyl-furyl-(2)]-*n*-butyraldehyds entstanden sind. Das Ergebnis war negativ. Die Ausbeute an Methyl-bernsteinsäure beträgt etwa 5 g.

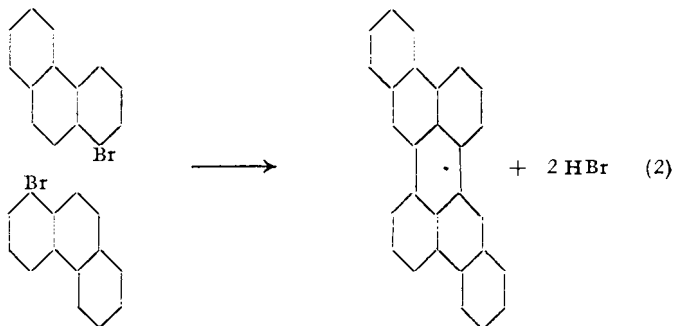
28. Erwin Schauenstein und Eduard Bürgermeister: Über die Ultraviolettabsorption zweier Dibenzperylene und ihrer Chinone (Untersuchungen über Perylen und seine Derivate, LVI. Mitteilung).

[Aus d. Institut f. theoret. u. physikal. Chemie d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 7. November 1942.)

Nach E. Clar¹⁾²⁾ entsteht bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 9-Brom-phenanthren in Benzol-Lösung ein 2,3,10,11-Dibenz-perylen.



Wie A. Zinke³⁾ jedoch hierzu mitteilt, ist die Bildung des 2,3,10,11-Dibenz-perylens bei dieser Synthese unwahrscheinlich, da die Umsetzung nach seiner Ansicht unter HBr-Abspaltung folgendermaßen vor sich gehen muß:



Es müßte also bei der Synthese von E. Clar ein 4,5,10,11-Dibenz-perylen entstehen. Nach einer von Zinke gefundenen Synthese entsteht das 2,3,10,11-Dibenz-perylen nach folgendem Schema:

¹⁾ B. 65, 846 [1932].

²⁾ Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1942, S. 238.

³⁾ B. 74, 115 [1941].