

Der Acetonchloroformäther, C₈H₁₂Cl₆O,

ist eine gegen 156° siedende, die Schleimhäute stark angreifende, die Augen in ausserordentlicher Weise zu Thränen reizende Flüssigkeit, die in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht erstarrt und aus diesem Grunde von den letzten Spuren des Tetrachlorides getrennt werden kann. Mit Wasserdämpfen ist dieser Aether unzersetzt destillirbar, mit Wasser wird er erst bei hohen Temperaturen umgesetzt. Es gelang uns bis jetzt nicht, denselben durch Phosphorpentachlorid in das Chlorisobuttersäuretrichlorid überzuführen. Der Acetonchloroformäther repräsentirt das Dibutylactinsäurehexachlorid O[C(CH₃)₂(CCl₃)]₂. Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	28.63	28.48 pCt.
H	3.59	3.56 »
Cl	63.04	63.2 »

Das tertäre Chlorisobuttersäuretrichlorid, ClC(CH₃)₂CCl₃, ist ein fester flüchtiger Körper, von heftigem Geruch, dasselbe schmilzt und siedet fast bei der gleichen Temperatur, nämlich gegen 167°. Dieses Chlorid ist leicht in Aether, Alkohol, Petroläther, sowie überhaupt in allen organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich dagegen in Wasser; es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und wird von denselben nicht angegriffen. Soll es mit Wasser umgesetzt werden, so muss es mit demselben auf eine hohe Temperatur erhitzt werden. Die durch Analysen festgestellten Daten sind die folgenden:

	Gefunden	Berechnet
C	24.33	24.49 pCt.
H	3.42	3.06 »
Cl	71.26	72.45 »

Freiburg i. Br., den 20. Februar 1887.

116. Hugo Schiff: Furfurolreactionen.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Im Jahre 1851 hat Voelckel zuerst nachgewiesen, dass bei der Destillation von Zucker und von Holz Furfurol entsteht, und aus der beim Erhitzen des Holzes unterhalb 200° übergehenden Flüssigkeit hat es Heill (diese Berichte X, 936) in etwas grösserer Menge abscheiden können. Ich habe gefunden, dass es sich hier um eine

ganz allgemeine, für die Kohlenhydrate und ihre nächsten Abkömmlinge charakteristische Reaction handelt. Das in diesen Fällen auftretende Furfurol kann auch in geringster Menge mit einer Erstaunen erregenden Schärfe nachgewiesen werden, wenn man sich einer mit etwas Alkohol versetzten Mischung gleicher Volume von Xylin und Eisessig bedient¹⁾. Das Xylin hat vor dem Anilin den Vorzug, dass die Salze des Furoxylidins, $C_4H_3O \cdot CH(C_3H_3 \cdot NH_2)_2$, intensiver roth gefärbt sind als diejenigen des Furanilins und dass die gleiche Menge Furfurol mit Xylin eine relativ grössere Menge von Farbstoff erzeugt als mit Anilin.

Bei Anwendung von mehreren Kilogramm Rohrzucker hat Voelckel seiner Zeit nur mit Mühe das Furfurol abscheiden und als solches erkennen können. Erhitzt man aber $\frac{1}{20}$ mg Zucker in einem 6—7 cm langen Reagenzrohr bis zu anfangender Zersetzung und bringt in die sich entwickelnden Dämpfe einen schmalen, an dem einen Ende mit Xylinacetat getränkten Papierstreif, so erhält man alsbald die tiefrothe Färbung des Furoxylidinsalzes. Giebt der Zucker bei anfangender Zersetzung 1 pCt. Furfurol (wahrscheinlich weniger), so gelangt hier $\frac{1}{2000}$ mg Furfurol zum Nachweis, welche Menge aber doch bei Weitem nicht ganz an der Reaction betheiligt ist. Sämmtliche Zucker, Stärkemehl, Gummi und Cellulosearten (auch Sulfitcellulose), die Glykoside und auch das stickstoffhaltige Amygdalin und verwandte Körper geben diese Reaction mit der gleichen Schärfe. Wegen ihrer Empfindlichkeit ist die grösste Vorsicht bezüglich der Reinigung der Reagenzrörchen nöthig. Die kleinsten Holzsplitter oder Baumwollfädchen, längere Zeit offen dagestandene und innen staubige Rörchen geben die Reaction.

Für die Demonstration am auffallendsten gestaltet sie sich in folgender Form: Ein etwa $\frac{1}{2}$ cm breiter und 5—6 cm langer Papierstreifen wird an dem einen Ende mit dem Reagenz benetzt und mit diesem Ende nach oben in das Rörchen eingeschoben. Wird nun das untere Ende der mit dem Finger geschlossenen Röhre erhitzt, so bräunt sich das trockene Ende des Papierstreifs und das dabei auftretende Furfurol genügt, um an dem befeuchteten Ende eine intensive Rothfärbung eintreten zu lassen.

Es war bereits Voelckel, welcher in Solothurn eine Holzessigfabrik leitete, bekannt, dass das Furfurol in die Essigsäure übergehe, worin es auch später V. Meyer (diese Berichte XI, 1870) nachgewiesen hat. K. Foerster (diese Berichte XVI, 322) hat dargethan, dass Furfurol bereits beim Kochen von concentrirteren Zucker-

¹⁾ Bei einer ähnlich bereiteten Lösung von Anilinacetat wurde beobachtet, dass sie nach einigen Monaten bei einer Temperatur von 15—20° vollständig in Acetanilid übergegangen war.

lösungen entstehen und dann in Bier, Wein und Essig übergehen kann. Es ist mir aber gelungen nachzuweisen, dass das Furfurol ein sehr häufig auftretendes Erzeugniss unserer Küchenprocesse ist. Es entsteht regelmässig bei der Anfertigung von Karamellen aus geschmolzenem Zucker, bei Bereitung von Backwerk, beim Rösten des Kaffees und des Cacaos, beim Kochen mancher Gemüse, z. B. Blumenkohl und vielleicht beim Kochen von jeder zarten Cellulose. Es findet sich auch im Tabakrauch, so lange der Tabak noch nicht mit stickstoffhaltiger Jauche durchdrängt ist, aber auch im ersteren Falle immer nur in auffallend geringer Menge.

Hlasiwetz (Ann. Chem. Pharm. 106, 368) hat wahrscheinlich gemacht, dass bei der Destillation des Guajakharzes etwas Furfurol entstehe, aber Schwanert hat es später (Ann. Chem. Pharm. 116, 285) nicht daraus abscheiden können. Dennoch tritt dabei eine sehr geringe Furfurolmenge auf, welche vielleicht einer Verunreinigung, vielleicht einer Spur eines schon von Kosmann (Jahresbericht 1863, 557) darin vermuteten Glykosids zuzuschreiben ist; ich habe das Furfurol aber mit drei Präparaten nachweisen können. — Cholalsäure giebt keine Spur von Furfurol, ist also kein Glykosederivat der Oelsäure ($C_6 H_{12} O_6 + C_{18} H_{34} O_2 - 3 H_2 O$), wie es vor 30 Jahren C. G. Lehmann in einer sehr wohl ausgedachten und auf Thatsachen beruhenden Hypothese der Gallenbildung angenommen hatte. — Auch Mekonsäure giebt kein Furfurol, welches ohne Zweifel auftreten würde, wenn die Säure ein Furanderivat wäre. — Furfurol entsteht bei der Destillation von Calciumpyromucat mit Calciumformiat (entgegen einer Angabe von Schwanert l. c.) aber in geringer Menge auch schon bei Zersetzung von Calciumpyromucat allein, ja von freier Pyroschleimsäure, sowie von Schleimsäure. Furoin und Furil geben die Reaction nach dem Verpuffen ihres Dampfes mit Luft; ferner tritt sie auf bei der trockenen Destillation von Furfurin und von Hydrofurfuramid in lufthaltigen Gefässen. Aber man erhält sie nicht mit Pyromucanilid, und bezeichnend für die Constitution des Furanilinchlorhydrats ist es, dass bei dessen trockener Destillation auch keine Spur von Furfurol mehr zurückgebildet wird. Auch Fette und Fettsäuren geben bei der Zersetzung in der Hitze kein Furfurol.

Florenz, Universitätslaboratorium.