

689. H. B. Hill; Notiz über die Furfuracrylsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Die im letzten (15.) Hefte der Berichte S. 2811 von Hrn. Markwald veröffentlichte Mittheilung »Zur Kenntnis der Furfuranverbindungen« enthält die Bemerkung, dass es dem Verfasser nicht gelungen ist, durch die Anlagerung von Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren an die Furfuracrylsäure irgend welche zur Untersuchung geeignete Producte zu erhalten. Vor einiger Zeit haben die Herren H. B. Gibson und C. F. Kahnweiler auf meine Veranlassung das Studium der Furfuracrylsäure in diesem Laboratorium aufgenommen und durch die Einwirkung von Brom unter geeigneten Bedingungen ein gut krystallisirendes Product aus derselben erhalten, welchem die Formel $C_7H_5Br_3O_3$ zukommt. (Br ber. 63.66, gef. 63.78). Dieser Körper wird von Wasser sofort zersetzt und ein Dibromfurfuräthylen (Br ber. 63.49, gef. im Mittel 63.26) unter Kohlensäureentwicklung gebildet. Eine in schönen langen Nadeln krystallisirende Monobromfurfuracrylsäure (Br ber. 36.86, gef. 37.13) lässt sich leicht aus demselben erhalten, sowie auch eine Dibromfurfuracrylsäure, welche jedoch noch nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten worden ist.

Vorstehende Notiz soll nun den oben genannten Herren das Recht auf Fortsetzung ihrer Versuche in dieser Richtung sichern.

Harward College Cambridge, U. S. A., den 10. December 1887.

690. A. F. Holleman: Ueber die Einwirkungsproducte von Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht auf Acetophenon.

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit wurde von mir ein Einwirkungsproduct von Salpetersäure, spec. Gewicht 1.4, auf *p*-Tolylmethylketon untersucht¹⁾. Diese schön krystallisirende, bei 125° schmelzende stickstoffhaltige Verbindung, welche identisch war mit dem angeblichen β -Nitrocymol Fittica's, zeigte einige eigenthümliche Reactionen: mit Kali oder mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt gab sie *p*-Toluylsäure; bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub wurde der Stickstoff

¹⁾ Recueil d. trav. d. chim. Pays Bas t. 6, 60; auch diese Berichte XX, 373 Ref.

ganz abgespalten und es bildete sich das *p*-Ditolyläthylendiketon $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2$, welches inzwischen auch von Claus und Schlarb beschrieben¹⁾ worden ist.

Es schien von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob die beim *p*-Tolylmethylketon aufgefundenen Reaction auch für ähnlich constituirte Körper galt; das Acetophenon, als einfachster Repräsentant der gemischt aromatischen und fetten Ketone, wurde daher zunächst in dieser Beziehung untersucht. In der That wurde hieraus eine ganz ähnliche Verbindung gewonnen.

Ihre Darstellung ist sehr einfach. Zu 80 g rother Salpetersäure vom angegebenen specifischen Gewicht werden auf einmal 10 g Acetophenon gefügt und nun im Wasserbad, unter zeitweiligem Schütteln, auf 30—40° erwärmt. Wenn das Acetophenon sich gelöst hat, nimmt man den Kolben aus dem Wasserbad und überlässt ihn sich selbst. Nach einiger Zeit treten rothe Dämpfe auf und trennt sich die Flüssigkeit wieder in zwei Schichten. Falls während dieser Phase des Processes die Temperatur etwa über 50° steigt, wird gekühlt; meistens ist dies aber unnöthig. Nach 1—2 Tagen ist die obere Schicht fest und krystallinisch geworden. Sie wird mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgekocht. Es bleibt dabei eine weisse Substanz zurück, Schmp. 177—179°, Ausbeute etwa 7—8 pCt. vom angewandten Acetophenon. Sie ist stickstoffhaltig und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Eisessig lässt sie sich in feinen sternförmig gruppirten Nadelchen erhalten.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine öldurchtränkte Krystallmasse, welche nach einigen Krystallisationen aus derselben Flüssigkeit ganz weiss und in schönen Krystallen gewonnen wird vom Schmelzpunkt 87°. Es ist dieser Körper das Homologe vom angeblichen β -Nitrocymol. Ausbeute ziemlich gut. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther, unlöslich in Wasser.

Analysen (im offenen Rohr):

	Gefunden					Ber. für $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2$
C	65.64	65.23	65.44	—	—	65.31 pCt.
H	3.57	3.67	3.50	—	—	3.40 „
N	—	—	—	9.7	9.8	9.52 „

Dieses Resultat war einigermaassen überraschend, da früher für die Verbindung aus Tolylmethylketon die empirische Formel $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2$ gefunden wurde, das nächst niedere Homologe also $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ sein müsste. Da meine früheren Analysen alle im Bajonnetrohr ausgeführt wurden, so konnte dies vielleicht die Ursache sein, dass ein Plus

¹⁾ Diese Berichte XX, 1377.

an Wasserstoff gefunden wurde. Es wurde also jetzt das angebliche β -Nitrocymol im offenen Rohr analysirt und nun gefunden:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_7NO_2$	Ber. für $C_9H_8NO_2$ ¹⁾
C	67.5	67.05	67.08	66.66 pCt.
H	4.6	4.3	4.35	4.94 »

Die Verbindung $C_8H_5NO_2$ zeigt nun ganz analoge Reactionen, wie $C_9H_7NO_2$. Mit Kali oder mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter denselben, bei dem letzteren angegebenen Erscheinungen Benzoëssäure: Schmelzpunkt der sublimirten Substanz 120° ; Silbersalz mit 47.4, 47.2 Ag; berechnet 47.2 Ag. Bei der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht Diphenyläthylendiketon, welches von Claus und Werner a. a. O. schon beschrieben worden ist. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde aber bei 143° , statt bei 140° gefunden.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	81.25	80.67 pCt.
H	5.95	5.89 »

Zur näheren Charakterisirung dieser Substanz als Diketon 1.4 wurde sie nach der Knorr'schen Methode ²⁾ in ein Pyrrolderivat, also in α - α' -Diphenylpyrrol umgewandelt. Weisse Krystallblättchen von prachtvолlem Glanz, leicht löslich in Alkohol und Aether; durch Salzsäure roth werdend.

Stickstoffbestimmung:

	Gefunden	Berechnet
N	6.9	6.4 pCt.

Die Verbindung von der empirischen Formel $C_8H_5NO_2$, aus Acetophenon entstehend und die oben beschriebenen Umsetzungen erleidend, muss darnach noch die Benzoylgruppe enthalten. Ausserdem wurde früher für das angebliche Nitrocymol die doppelte empirische Formel als 1 Molekül vorstellend wahrscheinlich gemacht, so dass also auch das Molekül der hier beschriebenen Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ sein würde. Diese Formel wäre deshalb aufzulösen in



worin die Structur der mittleren Gruppe $(C_2N_2O_2)$ jetzt wieder fraglich geworden ist, nachdem sich nun herausgestellt hat, dass die empirische Formel der Verbindung 1 Wasserstoffatom weniger enthält, wie früher angenommen wurde. Dass übrigens die Structur der mittleren Gruppe nicht $C(NO) \cdot C(NO)$ sein kann, wie anfangs angenommen wurde,

¹⁾ v. Gerichten hat früher (diese Berichte II, 1092) auch Analysen dieser Substanz mitgetheilt. Er fand C: 67.3; 67.5; 67.4: H: 4.5; 4.7; 4.6; 4.5.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 299.

wird auch bewiesen durch das Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ gegen Acetylchlorid. Sie konnte damit einen ganzen Tag gekocht werden, ohne Salzsäure zu entwickeln; nach Verjagung des Chlorids blieb sie unverändert zurück. Es steht dies also in Einklang mit der jetzigen Formel der mittleren Gruppe, wonach sie kein Hydroxyl mehr enthalten kann.

Versuche sind bereits seit einiger Zeit unternommen zur Lösung dieser Structurfrage. Andererseits beabsichtige ich, auch die Einwirkung von Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht auf die dem Acetophenon analogen Ketone der Naphtalin-, der Thiophen- und der Fettreihe zu untersuchen.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.

691. C. Schall: Festes Orthojodphenol aus Jod und Phenolnatrium.

(Eingegangen am 27. December.)

In einer Arbeit von G. S. Neumann [Schwefelsäure als Jodüberträger¹⁾] wird der von mir seinerzeit aufgefundenen Darstellung von Orthojodphenol²⁾ mit folgenden Worten gedacht: Schall trug Jod in Schwefelkohlenstoff ein, in welchem Phenolnatrium suspendirt war, und erhielt Orthojodphenol, Di- und Trijodphenol, von denen das erstere flüssig sein sollte. Es könnte dies so verstanden werden, als ob ich das letztere dem reinen Orthojodphenol vindicirte, während doch in der erwähnten Abhandlung mit keiner Silbe davon die Rede ist. Die Trennung im Dampfstrom³⁾ konnte nur annähernd reines Product liefern. Dass die angeführte Jodbestimmung leidliche Zahlen ergab, rührte wahrscheinlich davon her, dass das Minus an Jod durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 67.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1897.

³⁾ In meiner Abhandlung heisst es wörtlich: Die Trennung derselben (d. h. der isomeren Jodphenole) kann nach Lobanoff annähernd durch Destillation im Dampfstrom bewirkt werden. Eine weitere Reinigung wurde von mir nicht angegeben, da ich zur Bestimmung der Ausbeute das isomerenfreie Product für rein genug hielt.