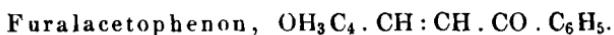


420. St. v. Kostanecki und L. Podrajansky: Ueber die Einwirkung des Furols auf Acetophenon.

(Eingegangen am 15. August.)

Da nach Claisen und Ponder¹⁾ das Furol in derselben Weise wie die aromatischen Aldehyde auf Aceton einwirkt, so haben wir auch bei den jüngst im hiesigen Laboratorium studirten Reactionen zwischen aromatischen Aldehyden und Acetophenon, die ersteren durch das Furol ersetzt und je nach den Bedingungen vier verschiedene Condensationsproducte erhalten. Dieselben besassen eine ganz analoge Zusammensetzung wie die Reactionsproducte des Benzaldehyds mit dem Acetophenon und zeigten in ihren Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit den früher beschriebenen Verbindungen.



9.6 g Furol und 12 g Acetophenon wurden in 100 g Alkohol gelöst und hierzu 6 g 10procentiger Natronlauge zugesetzt. Nach einem Stehen wurde Wasser zugefügt, das gefällte Oel abdecantirt, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium zwei Mal fractionirt. Es resultierte ein bei 317° siedendes, gelbliches, dickflüssiges Oel, das, mit concentrirter Schwefelsäure betupft, sich bräunlich färbte, während die verdünnte Lösung in diesem Lösungsmittel gelb gefärbt erschien.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Procente: C 78.78, H 5.08.

Gef. » » 78.70, » 5.37.

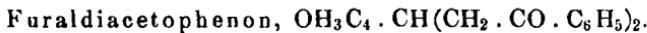
Dass dieses Oel wirklich das Furalacetophenon war, beweist der Umstand, dass unter ganz analogen Bedingungen durch Einwirkung von Furol auf Methyl-*p*-tolylketon ein schön krystallisiertes, dem Benzalacetophenon zum Verwechseln ähnelndes Fural-methyl-*p*-tolylketon erhalten wurde.

Fural-methyl-*p*-tolylketon, $\text{OH}_3\text{C}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, bildet gelb gefärbte Spiesse, die bei 67° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen (die Krystalle färben sich roth). Sdp. 330° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Procente: C 79.24, H 5.66.

Gef. » » 78.93, » 5.66.



Zu einer Lösung von 9.6 g Furol und 36 g Acetophenon in 100 Tb. Alkohol wurden 20 g 40procentiger Natronlauge zugesetzt

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 137.

Kostanecki und Rossbach, diese Berichte 29, 1488; Kostanecki und Schneider, ebenda 1891.

und das Gemisch 10 Minuten lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein Krystallbrei aus, der abgepresst und mehrmals aus warmem Alkohol, in dem er leicht löslich war, umkrystallisiert wurde. Wir erhielten so glänzende, prismatische Nadeln, die bei 95° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_3$.

Procente: C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.12, » 5.70.

In concentrirter Schwefelsäure löste sich die Verbindung mit röthlich-gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die namentlich bei längerem Stehen sehr intensiv wurde.

Da das Benzalacetophenon in völlig reinem Zustande sich farblos in concentrirter Schwefelsäure löst, so dass der röthliche Ton der Lösung stets auf die Gegenwart von Spuren des Dibenzaltriacetophenons zurückzuführen war¹⁾, so erschien es uns wahrscheinlich, dass das von uns erhaltene Präparat, trotz des constanten Schmelzpunktes doch noch sehr geringe Mengen eines Difuraltriacetophenons enthalten könnte. Dies scheint in der That der Fall zu sein, denn das Furaldi-Methyl-p-tolylketon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwachgelber Farbe, ohne den röthlichen Ton, den wir bei dem Furaldiacetophenon beobachtet und trotz sehr häufigen Umkrystallisiren nicht vollständig entfernen konnten.

Furaldi-Methyl-p-tolylketon, $OH_3C_4 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3)_2]$.

Wie in der vorstehenden Mittheilung hervorgehoben, entstehen bei der Paarung des Benzaldehyds mit Methyl-p-tolylketon die Triketone bedeutend schwerer als bei Anwendung von Acetophenon. Daher erschien es von Interesse, die Darstellung des Furaldimethyl-p-Tolylketons zu unternehmen, um die Eigenschaften eines vollständig reinen, den Furalrest enthaltenden 1.5-Diketons kennen zu lernen. Dasselbe wurde auf ganz analoge Weise gewonnen, wie das eben beschriebene Furaldiacetophenon. Aus Alkohol krystallisierte es in weissen, glänzenden Nadeln, die bei $112-113^{\circ}$ schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{22}O_3$.

Procente: C 79.76, H 6.35.
Gef. » 79.78, » 6.38.

In concentrirter Schwefelsäure löste es sich mit gelber Farbe; die Lösung zeigte nach einem Stehen intensive grüne Fluorescenz.

Difuraltriacetophenon vom Schmp. 175° ,

$OH_3C_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

$CH \cdot CO \cdot C_6H_5$

$OH_3C_4 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

9.6 g Furol und 18 g Acetophenon wurden in 100 g Alkohol gelöst, die Lösung mit 20 g 40prozentiger Natronlauge versetzt und

¹⁾ Diese Berichte 29, 1488.

das Gemisch mehrere Tage stehen gelassen. Es schied sich zunächst ein Oel, alsdann allmählich ein weisser Körper aus. Der gesammte Niederschlag wurde abfiltrirt und in warmem Eisessig-Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte der weisse Körper aus, während das Oel in Lösung blieb. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt constant bei 175°.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{28}O_5$.

Procente: C 79.06, H 5.42.

Gef. » » 79.91, 78.71, 79.21, » 5.34, 5.35, 5.46.

In Alkohol ist diese Verbindung schwer löslich, bedeutend leichter löslich in Eisessig und in Benzol. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in weissen Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe lösten.

Die Ausbeute an diesem Condensationsproducte ist wegen der sich gleichzeitig bildenden ölichen Producte nicht gross. Wir hofften dieselben, ähnlich, wie früher bei der Darstellung des bei 198° schmelzenden Dibenzaltriacetophenons, durch Erhitzen des Reactions-gemisches auf 40—50° zu erhöhen, indessen entstand hier schon bei dieser Temperatur das höher schmelzende, vermutlich stereoisomere Difuraltriacetophenon.

Difuraltriacetophenon vom Schmp. 211—212°, $C_{34}H_{28}O_5$.

Wird das bei der Darstellung des Difuraltriacetophenons vom Schmp. 175° ausgegebene Gemisch eine Zeit lang im Wasserbade gekocht, so scheiden sich Krystallkrusten ab, die abfiltrirt und aus Benzol oder viel Alkohol umkrystallisiert werden können.

Analyse: Ber. für $C_{34}H_{28}O_5$.

Procente: C 79.06, H 5.42,

Gef. » » 79.20, 78.79, » 5.53, 5.50.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieses Isomere mit bräunlicher Farbe. Es krystallisiert aus Alkohol in schönen, blendend weissen Nadeln, die nicht zugespitzt wie diejenigen des oben beschriebenen Isomeren sind, sondern unter dem Mikroskop als dünne, quadratische Prismen erscheinen.

Bern, Universitätslaboratorium.
