

165. L. Bouveault: Ueber das α -Acetyl furfuran des Holztheers und seine Synthese.

(Eingegangen am 9. April 1901.)

Im Jahre 1897 habe ich gezeigt¹⁾, dass die leichten Theile des Holztheers (Sdp. 150—180°) ein Keton enthalten, dessen Zusammensetzung der Formel C₆H₈O₂ entspricht.

Dieses Keton nannte ich α -Acetyl furfuran und bestimmte seine Constitution durch seine synthetische Darstellung.

In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Mittheilung beschreibt Hr. Sandelin (diese Berichte 33, 493 [1900]), welcher wahrscheinlich meine Arbeit nicht kannte, dieselbe Synthese des Acetyl furfurans, nennt die Verbindung aber Furylmethylketon.

Seit meiner ersten Publication ist es mir gelungen, dieses Keton auf einem viel einfacheren Wege aus dem Holztheer zu extrahiren. Ich möchte hier einige seiner Derivate, sowie seine einfachere Darstellungsmethode kurz beschreiben.

Statt das neue Keton in Gestalt seines Oximes zu isoliren, bediente ich mich eines Verfahrens, welches sich auf die interessante Methode des Hrn. Béhal stützt²⁾.

Ich benutze die Eigenschaft des Acetyl furfurans, sich in 30—40-prozentiger Schwefelsäure zu lösen, um es aus dem Holztheer durch methodisches Waschen mit 30-, 40- und 60-prozentiger Schwefelsäure zu extrahiren.

Der in der 30-prozentigen Schwefelsäure lösliche Theil wird mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium 24 Stunden hindurch geschüttelt, wodurch das Methylcyclopentanon entfernt wird³⁾.

Der in saurem, schwefligsaurem Natrium unlösliche Theil wird mit Soda gewaschen, mit kohlensaurem Kalium getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen.

Die Hauptportion siedet zwischen 65—70° und krystallisiert schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim starken Abkühlen liefert sie reichliche Mengen von Acetyl furfuran. Um letzteres vollkommen rein zu erhalten, saugt man es ab und krystallisiert um.

α -Acetyl furfuran bildet schöne, vollkommen weisse Krystalle (nicht gelb, wie es Hr. Sandelin angiebt), welche bei 28.5° schmelzen und beim Abkühlen wieder krystallisieren. Eine Krystallisation aus sehr leicht siedendem Petroleumäther (10—20°) brachte keine Veränderung des Schmelzpunktes hervor; ich kann mir den von Hrn. Sandelin angegebenen Schmp. 33° nicht wohl erklären.

¹⁾ Compt. rend. 125, 1184.

²⁾ Compt. rend. 125, 1036.

³⁾ Loof, Ann. d. Chem. 275, 386.

$C_6H_6O_2$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.40, » 5.68.

Das Oxim bildet schöne, farblose, regelmässige Prismen vom Schmp. 104°. (Sandelin giebt 92° an.)

$C_6H_7O_2N$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.75, » 5.79, » 11.49.

Die Acetylverbindung des Oxims bildet schöne, farblose, in Aether leicht lösliche Nadeln. Schmp. 96°.

$C_8H_9O_3N$. Ber. C 57.48, H 5.38, N 8.38.
Gef. » 57.67, » 5.55, » 8.40.

Die Benzoylverbindung des Oxims wird leicht durch Benzoylchlorid in wasserfreier Pyridinlösung dargestellt. Farblose Krystalle; Schmp. 97—98°.

$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.
Gef. » 67.93, » 4.87, » 5.90.

Das Semicarbazon bildet strohgelbe Nadeln, welche bei 148° schmelzen; wenig löslich in Alkohol.

$C_7H_9O_2N_3$. Ber. C 50.30, H 5.39, N 25.15.
Gef. » 49.90, » 5.90, » 24.80.

Institut chimique de Nancy.

166. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Die Chloraminoderivate des symmetrischen Diphenylharnstoffes und deren Umwandlungen.

(Eingegangen am 20. März 1901.)

In unserer ersten Veröffentlichung über substituierte Stickstoff-Chloride und -Bromide haben wir festgestellt, dass sehr zahlreiche Substanzen, welche Wasserstoff an Stickstoff gebunden enthalten, derartige Stickstoff-Halogenide liefern. In verschiedenen späteren Mittheilungen beschrieben wir Stickstoff-Chloride und -Bromide, welche aus Aniliden und Toluididen, sowie aus Diacetylphenyldiaminen gewonnen wurden.

Mit der vorliegenden Abhandlung beginnen wir die Untersuchung der Chloraminoderivate einer anderen Gruppe von Verbindungen, nämlich der symmetrisch disubstituierten Harnstoffe.

Behandelt man den *symm.*-Diphenylharnstoff mit unterchloriger Säure, so wird der Imin-Wasserstoff durch Chlor ersetzt und *symm.*-Dichloramino-Diphenylharnstoff gebildet. Diese Substanz lagert sich beim Erwärmen mit Eisessig um, wobei vorwiegend Di-*p*-chlorphenylharnstoff entsteht, welcher weiterhin in ein Dichloraminoderivat über-