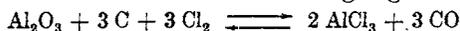


*Zusammenfassung.*

Wärmetönung und Reaktionsenergie der Bildung von Aluminiumchlorid aus Tonerde, Kohle und Chlor werden berechnet.

Aus Chlorierungsversuchen im Temperaturgebiet von 550 bis 980° C werden Angaben über den Reaktionsmechanismus abgeleitet. Es wird gezeigt, dass die Bildung des Aluminiumchlorids wesentlich schneller erfolgt als die Einstellung des Generatorgas-Gleichgewichtes von der Kohlenoxydseite her.

Schon von 550° C an stellte der Vorgang:



bei unseren Chlorierungen die Hauptreaktion dar.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

**Aldehydsynthesen in der Furanreihe III.**

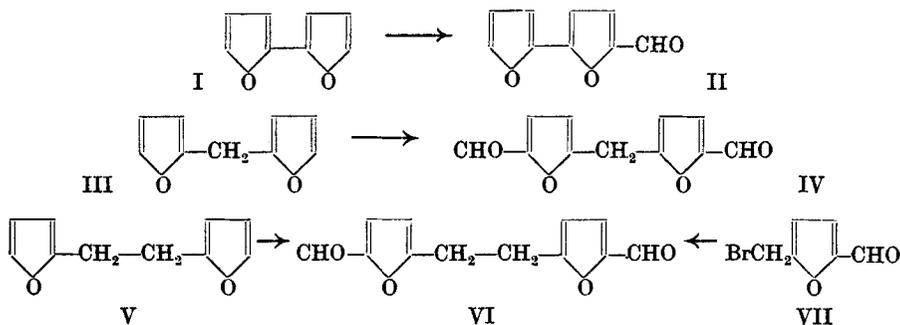
**Zweikernige Furankörper, Difuryl und Difuryl-methan**

von T. Reichstein, A. Grüssner und H. Zschokke.

(12. VII. 32.)

Von zweikernigen Furankörpern ist bisher lediglich das Difuryl-äthan (V) der Aldehydsynthese unterzogen worden<sup>1)</sup>. Es zeigte sich, dass beide Kerne reagieren und der Aldehyd VI erhalten wird, der auch aus Brommethyl-furfurol (VII) und Silberpulver entsteht<sup>2)</sup>. Analog werden offenbar ähnliche Verbindungen reagieren, bei denen zwei Furankerne durch eine längere Kette miteinander verbunden sind.

Dagegen war es interessant zu sehen, wie sich die zwei niederen Homologen, das Difuryl-methan (III) und das Difuryl (I) verhalten würden, hier wären eher andere Resultate zu erwarten. Dies ist auch der Fall.



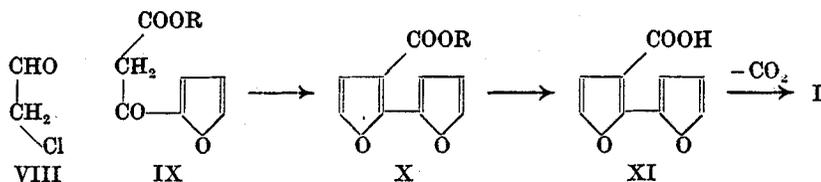
<sup>1)</sup> Helv. 13, 345 (1930).

<sup>2)</sup> Fenton und Gostling, Soc. 79, 812 (1901).

III gibt zwar als einzig fassbares Produkt einen schön krystallisierten Dialdehyd, dessen abnorme Eigenschaften uns jedoch zunächst daran zweifeln liessen, dass ihm tatsächlich die Formel IV zukommt. Besonders auffällig ist die sehr empfindliche Farbreaktion mit sehr verdünntem Alkali, die unter Autoxydation verläuft und die täuschend an das Verhalten des Benzoins usw. erinnert. Da jedoch ein Disemicarbazon und ein Dioxim erhältlich sind, so kommt doch in erster Linie IV in Betracht. Es wäre interessant, das Verhalten des analogen Benzolkörpers, des Diphenyl-methan-4-4'-dialdehyds zu prüfen; Versuche zu seiner Synthese sind im Gange.

Das Difuryl (I) dagegen liefert auch unter energischen Bedingungen lediglich einen Mono-aldehyd (II). Die eingetretene Aldehydgruppe wirkt offenbar als negativer Substituent auch auf den direkt verbundenen zweiten Furanring. Solche Induktionswirkungen sind ja häufig beobachtet worden, so gelingt es leicht, Diphenyl zu mononitrieren, die in 4-Stellung eingetretene Nitrogruppe erschwert aber die Nitrierung des zweiten Kerns.

Das Difuryl (I), dessen Skelett in Substanzen aus einer in Japan gebräuchlichen Droge vermutet wurde, ist vor einigen Jahren von *Kondo* und *Suzuki*<sup>1)</sup> durch Decarboxylierung der 2-Furyl-furan-3-carbonsäure (XI) hergestellt worden. Der Ester (X) dieser Säure ist durch Kondensation von  $\alpha, \beta$ -Dichloräther mit Furoyl-essigester (IX) zugänglich, wobei der erstere als Chlor-acetaldehyd (VIII)



reagiert. — Die Decarboxylierung von XI konnten wir mit Kupferchromit und Chinolin ausserordentlich glatt durchführen. Die Kombination Kupferchromit und hochsiedende Basen ist soweit bekannt diejenige, die die Decarboxylierungstemperatur am stärksten erniedrigt<sup>2)</sup>.

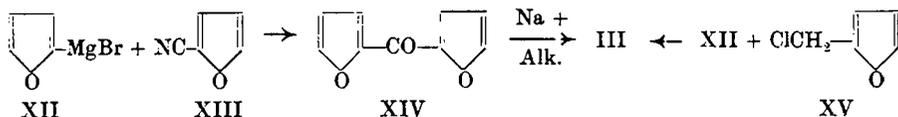
Das Difuryl-methan (III), welches noch nicht beschrieben ist, wurde von uns durch Reduktion von Difuryl-keton (XIV) mit Natrium und Alkohol erhalten. Versuche zur Reduktion nach *Wolff-Kishner* misslangen bisher, da zur Umsetzung des sehr reaktionsträgen Ketons mit Hydrazin hohe Temperaturen erforderlich sind, bei denen der Furankern offenbar schon aufgespalten wird<sup>3)</sup>. Das

<sup>1)</sup> C. 1927, II, 1029.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. C. R. *Kinney* und *D. P. Langlois*, Am. Soc. 53, 2189 (1931).

<sup>3)</sup> Vgl. *R. Seka* und *H. Preissecker*, 57, 81 (1931).

Difuryl-ke-ton wurde früher<sup>1)</sup> aus Brenzschleimsäure-chlorid und Furan erhalten, da die Ausbeuten nach diesem Verfahren zu schlecht sind, bereiteten wir es uns neuerdings aus Furyl-magnesium-bromid (XII)<sup>2)</sup> mit Brenzschleimsäure-nitril (XIII).



III ist auch aus XII mit Furfuryl-chlorid XV erhältlich, jedoch ist die Ausbeute sehr schlecht und die Reinigung schwieriger. Der Kuriosität halber mag erwähnt werden, dass der Körper in sehr kleinen Mengen im gerösteten Kaffee enthalten ist.

### Experimenteller Teil.

#### 2-Furyl-furan-3-carbonester (X) (vgl. 3)).

52 g Furoyl-essigester (IX<sup>4)</sup>) und 50 g Dichloräther<sup>5)</sup> (= 25% Überschuss) wurden im gleichen Volum Äther gelöst und unter Kühlung mit fließendem Wasser und kräftigem Turbinieren eine Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 300 cm<sup>3</sup> Wasser langsam zufließen gelassen (Dauer ca. 1 Stunde). Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt, im Scheidetrichter mit Wasser reichlich gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum gingen nach einem geringen Vorlauf 19 g unter 0,7 mm bei 60—122° über. Der rohe Ester wurde erneut in Äther gelöst und mehrmals mit verdünnter Natronlauge unter ständigem Eis-zusatz, dann mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der folgenden Fraktionierung wurden 12,1 g praktisch reiner Ester vom Sdp. 86—98° unter 0,5 mm erhalten, entsprechend 21% der Theorie.

Bei einzelnen Kondensationsversuchen bildete sich ein Nebenprodukt, das sich beim Eintragen der Natronlauge in weissen Flocken abschied. Wurden diese in heissem Wasser gelöst, so konnte nach dem Abkühlen mit Äther daraus eine neutrale Substanz von lacton-artigem Geruch ausgezogen werden, die unter 0,5 mm Druck bei 52° übergang.

#### 2-Furyl-furan-3-carbonsäure (XI).

Der Ester wurde durch kurzes Kochen mit einem Überschuss von Kalilauge in verdünntem Alkohol verseift. Nach Abdampfen

<sup>1)</sup> Helv. 13, 358 (1930).

<sup>2)</sup> J. R. Johnson und Mitarbeiter, Am. Soc. 52, 2090 (1930).

<sup>3)</sup> Vgl. <sup>1)</sup> S. 1067 und Gilman und Burtner, C. 1931, II, 3209.

<sup>4)</sup> Sandelin, B. 33, 492, 1176 (1900).

<sup>5)</sup> B. E. Wildmann, Am. Soc. 41, 1122 (1919); vgl. Helv. 15, 270 (1932).

des Alkohols wurde unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert und die voluminöse, fast weisse Fällung abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ein Teil wurde zur Analyse aus Toluol umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Farblose Krystalle, Smp. korr. 177—178°, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Kondo* und *Suzuki*. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid keine Fällung, hingegen eine braune Färbung.

4,267 mg Subst. gaben 9,515 mg CO<sub>2</sub> und 1,29 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 60,66 H 3,39%  
 Gef. „ 60,82 „ 3,38%

*Difuryl* (III).

10 g der rohen Säure (XI) wurden in einem *Ladenburg*-Kolben mit 20 g Chinolin und 2 g Kupferchromit<sup>1)</sup> im Metallbad erhitzt. Die Gasabspaltung setzte schon bei 160° ein und war bei 200° in wenigen Minuten beendet. Hierauf wurde das gebildete *Difuryl* mit etwas Chinolin bei 190—215° abdestilliert. Das Destillat wurde zur Trennung in Äther gelöst, mehrmals mit Eis und Salzsäure, dann mit Natronlauge gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 5 g (= 66,6% der Theorie); Sdp.<sub>11 mm</sub> 63—64° in guter Übereinstimmung mit *Kondo* und *Suzuki*. Zur völligen Reinigung wurde das Produkt im *Claisen*-Kolben eine Stunde mit blanker Kalium-Natrium-Legierung auf 100° erhitzt und dann im Vakuum abdestilliert. Fichtenspanreaktion lebhaft blaugrün.

3,551 mg Subst. gaben 9,32 mg CO<sub>2</sub> und 1,44 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 71,62 H 4,51%  
 Gef. „ 71,58 „ 4,54%

*5-Furyl-furfurol* (IV) [*Difuryl-2,2'*]-5-aldehyd.

3,5 g *Difuryl* (III) wurden mit 6 g wasserfreier Blausäure in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst, auf — 15° abgekühlt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach Stehen über Nacht unter Feuchtigkeitsausschluss unter äusserer Wasserkühlung hatte sich eine dicke Kruste abgeschieden. Nach Abgiessen der überstehenden Lösung wurde diese in Eiswasser gelöst, mit Pottaschelösung soweit neutralisiert, dass eben keine kongosaure Reaktion mehr vorhanden war, kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Äther erschöpft. Die mit Bicarbonatlösung gewaschene Ätherlösung wurde getrocknet und der Ätherrückstand in einem Wurstkolben im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 1,9 g, Sdp.<sub>0,4 mm</sub> 91—94°. Das Destillat erstarrte zu einer gelblichen Krystallmasse. Zur Analyse wurde aus

<sup>1)</sup> Bereitet nach *Homer Adkins* und *H. Folkers*, Am. Soc. 53, 1095 (1931).

verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Blassgelbliche flache Nadeln, Smp. 54°. Im Hochvakuum getrocknet.

4,163 mg Subst. gaben 10,14 mg CO<sub>2</sub> und 1,425 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 66,65 H 3,73%  
Gef. „ 66,43 „ 3,83%

Semicarbazon. Dieser mit alkoholischem Semicarbazid-acetat rasch ausfallende Körper wurde aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Kryställchen erhalten; Smp. 221° korr. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

2,110 mg Subst. gaben 0,370 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 mm) korr.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 19,18%  
Gef. „ 19,45%

Versuche zur Herstellung des Di-aldehyds misslingen. Trotzdem wasserfreie Blausäure bis zur siebenfachen Menge des angewandten Difuryls in Reaktion gebracht wurde, entstand nur Monoaldehyd und beträchtliche Mengen Harze.

#### 5-Furyl-brenzschleimsäure.

Der Aldehyd ist in normaler Weise mit Silberoxyd zur Säure oxydierbar. 2 g Silbernitrat wurden in heissem Wasser gelöst, mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge gefällt und das ausfallende Silberoxyd durch Dekantieren mit heissem Wasser gut ausgewaschen und mit wenigen cm<sup>3</sup> verdünntem Alkohol aufgeschlemmt. Dazu kam eine Lösung von 0,2 g 5-Furyl-furfurol (IV) in 2 cm<sup>3</sup> Alkohol und 1 cm<sup>3</sup> 50-proz. Kalilauge. Unter öfterem Umschütteln wurde 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, vom Silberschlamm abfiltriert und dieser mit heissem Wasser nachgewaschen. Die Lösungen wurden durch Evakuieren von Alkohol befreit, Spuren von Verunreinigungen mit Äther entfernt und hierauf mit Salzsäure gefällt. Die ausfallende Säure wurde mit Äther gesammelt und aus Benzol-Benzin-Mischung umkrystallisiert. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Farblose Krystalle, Smp. 154° korr.

4,264 mg Subst. gaben 9,475 mg CO<sub>2</sub> und 1,245 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 60,66 H 3,39%  
Gef. „ 60,60 „ 3,27%

Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid sofort eine braun-violette Fällung.

#### Difuryl-ke-ton (XIV)

aus Furyl-magnesiumbromid und Brenzschleimsäurenitril.

Die Bereitung des α-Bromfurans geschah nach den Angaben von *J. R. Johnson* und Mitarbeitern<sup>1)</sup>, die für die *Grignard'sche* Umsetzung desselben nötige Kupfer-Magnesiumlegierung, die in Europa nicht käuflich ist, stellten wir uns nach einem Vorschlage von *W. D.*

<sup>1)</sup> Am. Soc. 52, 2083 (1930).

*Treadwell*, dem wir deshalb zu Danke verpflichtet sind, folgendermassen her:

Ein Gemisch von Lithiumchlorid (ca. 3 Teile) und Kaliumchlorid (ca. 1 Teil) wurde in einem unglasierten Porzellantiegel geschmolzen und auf ca. 700—800° erhitzt. In die Schmelze wurde Magnesium in grossen Stücken eingetragen; nachdem dieses zu einer Kugel zusammengeschmolzen war, wurde die nötige Menge Kupfer (12% des Mg-Gewichtes) als dickes Drahtstück zugegeben, welches sich bald im flüssigen Magnesium löste. Mit einem Tonstäbchen wurde umgerührt, erkalten gelassen und der erhaltene Regulus mit Wasser gewaschen und gründlich mechanisch gesäubert. Durch Abdrehen auf der Drehbank wurden möglichst feine Späne hergestellt.

Brenzschleimsäure-nitril wurde in üblicher Weise<sup>1)</sup> aus Furfuraldoxim mit Essigsäure-anhydrid bereitet. Das so gewonnene Produkt enthält immer geringe Mengen Furfurol, die durch mehrstündiges Schütteln mit ca. demselben Volum 35-proz. Bisulfitlösung auf der Maschine entfernt werden müssen, bis das Öl auf Filterpapier, das mit einer wässrigen Lösung von Anilinacetat getränkt ist, keine Rotfärbung mehr zeigt. Es wird dann mit Äther ausgeschüttelt, zunächst im Scheidetrichter nochmals mit Bisulfit und Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert.

1,5 g Kupfer-Magnesium-Legierung (mit 12% Kupfer, in Form von Drehspänen) wurde vorsichtig mit Jod erhitzt, in einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Bromierungskolben mit 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gedeckt und zur Einleitung der Reaktion 2 Tropfen Methyljodid zugegeben. In wenigen Sekunden trat Aufhellung ein, dann wurde eine Lösung von 5 g  $\alpha$ -Brom-furan in 40 cm<sup>3</sup> absolutem Äther zutropfen gelassen, die ohne äussere Wärmezufuhr gut reagierte; zum Schluss wurde 15 Minuten gekocht, dann 5 g reinstes Brenzschleimsäure-nitril mit 5 cm<sup>3</sup> absolutem Äther rasch zugegeben. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der dicke Rückstand wurde vorsichtig mit Eis und Essigsäure zerlegt, 15 Minuten zum beginnenden Kochen erhitzt (zur Zerlegung des Ketimins). Nach dem Erkalten wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung neutral gewaschen, getrocknet und der Ätherrückstand im Hochvakuum destilliert. In drei Versuchen wurden als Ausbeuten erhalten 2,8 g, 2,1 g und 2,3 g. Sdp.<sub>0,5 mm</sub> ca. 110°. Aus den Vorläufen kann Nitril zurückgewonnen werden. Der Körper erstarrt beim Impfen sofort, beim Kühlen und Kratzen allmählich zu gelblichen Krystallen, die sich mit den früher erhaltenen<sup>2)</sup> als identisch erwiesen. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Äther-Pentan können sie farblos erhalten werden, Smp. 34°. Unterlässt man es, nach Zugabe des Nitrils zur *Grignard*'schen Lösung den Äther abzudampfen

<sup>1)</sup> *Douglas*, B. 25, 1313 (1892); *Pinner*, B. 25, 1415 (1892).

<sup>2)</sup> *Helv.* 13, 356 (1930).

und den Rückstand auf 100° zu erhitzen, so werden auch nach langem Kochen der ätherischen Lösung bei der Aufarbeitung nur sehr geringe Mengen Keton erhalten.

Das Keton wird nach 6-stündigem Erhitzen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf 150° im Bombenrohr nicht verändert, bei 12-stündigem Erhitzen auf 180° war es vollständig zersetzt, ohne dass sich ein Hydrazon hätte isolieren lassen. — Die Semicarbazonbildung gelingt, wie früher beschrieben, durch sehr langes Stehenlassen bei Zimmertemperatur; in der Wärme (ca. 60—70°) wird fast nur Hydrazo-dicarbonamid gebildet.

#### *Difuryl-methan* (III).

In einen Bromierungskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 3 g Natrium gegeben und eine Lösung von 1,6 g Difurylketon in 40 cm<sup>3</sup> Alkohol zutropfen gelassen. Zum Schluss wurde auf dem Wasserbad erhitzt und ganz wenig Wasser zugetropft, bis das Natrium in Lösung gegangen war. Die braune Lösung wurde mit Dampf destilliert, bis nur noch reines Wasser übergang. Das gesamte Destillat (*Difuryl-methan* erwies sich als mit Alkoholdampf flüchtig) wurde 5-mal mit Pentan ausgeschüttelt, die Lösungen mit Wasser gut ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Pentan mit kleiner Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>12 mm</sub> 78°. Der Körper erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei ca. —30°, an der Luft wird er bald braun und verharzt. Die Fichtenspanreaktion ist stark blaugrün, besonders mit verdünnten ätherischen Lösungen. Mit starken Säuren tritt momentan Verharzung ein. Zur Analyse und für die Umsetzung mit Blausäure wurde über Kalium-Natrium-Legierung im Vakuum destilliert.

Aus drei Versuchen mit zusammen 5,6 g Keton wurden nur 1,4 g *Difuryl-methan* erhalten.

3,501 mg Subst. gaben 9,36 mg CO<sub>2</sub> und 1,71 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 72,94 H 5,44%

Gef. „ 72,92 „ 5,47%

Durch Umsetzung von Furyl-magnesium-bromid aus 5 g Bromfuran mit 3 g Furfurylchlorid<sup>1)</sup> unter nachträglichem Abdestillieren des Äthers (wegen starker Dunkelfärbung wurde ein weiteres Erhitzen unterlassen) wurden bei der Aufarbeitung nur ca. 0,2 g *Difuryl-methan* erhalten.

#### *2,2'-Difuryl-methan-5,5'-dialdehyd* (IV).

0,8 g *Difuryl-methan* und 3,0 g wasserfreie Blausäure wurden in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst und bei —15° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach Stehen über Nacht unter Feuchtigkeitsaus-

<sup>1)</sup> Kirner, Am. Soc. 50, 1955 (1928).

schluss und äusserer Wasserkühlung hatte sich ein dunkler, von Krystallen durchsetzter Kuchen abgeschieden. Die überstehende Lösung wurde abgossen und der Rückstand mit Wasser und soviel Sodalösung versetzt, dass Kongo nicht mehr gebläut, Lakmus aber noch gerötet wurde, dann wurde einige Minuten zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen die abgeschiedenen Klumpen im Mörser verrieben und alles sehr gründlich mit Äther ausgezogen (ca. 10-mal). Die mit Wasser gewaschenen und mit Sulfat getrockneten Ätherlösungen hinterliessen beim Abdampfen einen festen Rückstand, der im Hochvakuum bei ca. 165° unter 0,5 mm Druck übergang. Das zu einer gelben Krystallmasse erstarrte Destillat wurde aus Toluol oder aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 118—119° korr. Ausbeute 0,2 g.

3,257 mg Subst. gaben 7,745 mg CO<sub>2</sub> und 1,13 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 64,69 H 3,95%

Gef. „ 64,85 „ 3,88%

Löst man eine Spur der Substanz in Alkohol und versetzt mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge, so erhält man im ersten Moment eine rote Lösung, die dort, wo Luft dazu kommt, das folgende Farbenspiel erkennen lässt: rot, violett, blau, grün, schliesslich gelb. Offenbar wird die rote Lösung zunächst zu einem blauen Körper autoxydiert, der schliesslich in einen gelben übergeht; die Zwischenfarben entstehen durch die Mischung. Dasselbe Farbenspiel wird mit Lösungen von Benzoin oder Furoin erhalten, doch kommt eine solche Konstitution für unseren Körper nicht in Frage. — Wegen diesen Umwandlungen durch verdünntes Alkali war es auch nicht möglich, durch Oxydation mit Silberoxyd und Alkali zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, es resultierten nur Harze; für den Umweg über Dioxim, Dinitril war nicht genügend Material vorhanden.

Disemicarbazon. 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat und 0,75 g Natriumacetat (kryst.) wurden in einer Reibschale verrieben und die verflüssigte Masse mit 5 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gut vermischt und von Kochsalz abfiltriert. Um gleich möglichst aschefreies Semicarbazon zu erhalten, wurde zu der klaren Lösung zunächst 1 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser und dann die Lösung von 50 mg Dialdehyd in 3 cm<sup>3</sup> Methylalkohol von 40° zugegeben. Das bald ausfallende Disemicarbazon wurde abgesaugt. In Wasser sowie in absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich, etwas leichter in 50-proz. Alkohol, es wurde aus diesem umkrystallisiert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Hochvakuum bei 100° getrocknet. Es zersetzt sich bei ca. 260°

2,352 mg Subst. gaben 0,551 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 733 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>8</sub> Ber. N 26,42 Gef. N 26,14%

Dioxim. Etwas Dialdehyd wurde in Methylalkohol gelöst, je 4 Mol Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat in möglichst wenig Wasser zugegeben und vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, gut mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit Wasser und etwas Bicarbonat gewaschen, über Sulfat getrocknet und durch Destillation von Äther befreit. Der Rückstand wurde zunächst aus verdünntem Alkohol, dann durch Lösen in ca. 2 Tropfen heissem Alkohol und Zugabe

von 0,5 cm<sup>3</sup> kochendem Toluol umkrystallisiert, mit etwas Benzol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Benzol, Toluol und Wasser, fast unlöslich in Benzin. Smp. ca. 185—187° unter Zersetzung.

2,460 mg Subst. gaben 0,263 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 724 mm) korr.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. N 11,68 Gef. N 11,79%

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

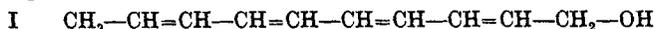
Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie  
der Eidg. Techn. Hochschule.

### Die Eigenschaften des reinen Deca-tetraenols

von T. Reichstein und G. Trivelli.

(12. VII. 32.)

Das Deca-tetraenol (I) wurde vor kurzem beschrieben<sup>1)</sup>, seine völlige Reinigung und der Konstitutionsbeweis durch Hydrierung mussten wegen Materialmangel verschoben werden und seien hier nachgetragen.



Für die Herstellung des Körpers erwies es sich als zweckmässig, trotz der grossen Verluste von krystallisiertem Deca-tetraenol auszugehen. Dieser empfindliche Aldehyd bildet in analysenreinem Zustand gelbe Nadeln vom Smp. 107—108° korr. Der entsprechend früheren Angaben daraus bereitete 4-fach ungesättigte Alkohol zeigt analysenrein den Smp. 171—172,5° korr., während er früher fast 50° tiefer gefunden wurde. Der grosse Unterschied ist jedoch hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben, dass der Schmelzpunkt lediglich mikroskopisch bestimmt wurde, was bei diesem Körper unzulässig ist. Wegen der relativ hohen Schmelzpunkte nehmen wir an, dass es sich bei den bisher beschriebenen krystallisierten Polyen-alkoholen durchweg um reine trans-Verbindungen handelt.

Die Hydrierung des Deca-tetraenols gab unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff sofort reinen n-Decylalkohol, womit die Konstitution festgelegt und erwiesen ist, dass bei der Reduktion keine Ringbildung eintritt.

Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Deca-tetraenols, Octatrienols und Sorbinalkohols wurde von *P. Karrer* und Mitarbeitern<sup>2)</sup> im Zusammenhang mit dem A-Vitamin aus Leberölen gemessen. Es war von Interesse, die Bestimmung mit dem reinen Präparat

<sup>1)</sup> Helv. 15, 261 (1932).

<sup>2)</sup> Helv. 15, 502 (1932).