

2 Stunden bei Auflösung in Salzsäure beobachtet hat, was insofern mit allen unseren Versuchen in Einklang steht, als auch wir innerhalb einer Stunde Versuchsdauer noch eine stetige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt haben. Dies mag z. T. allerdings auch einer der Intensität der jeweiligen Reaktion entsprechenden Vergrößerung der Oberfläche durch Korrosion und Temperatursteigerung zuzuschreiben sein, da in unseren Tabellen die Zunahme der Geschwindigkeit mit der spezifischen Geschwindigkeit ungefähr parallel geht.

Im Zusammenhang mit unseren früheren Messungen ergeben also die in dieser Arbeit besprochenen Versuche, dass der Einfluss der Art und der Konzentration der Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in neutralen Lösungen ein entgegengesetzter ist, je nachdem, ob das Metall rein chemisch unter Entwicklung thermischer Energie oder elektromotorisch unter Erzeugung elektrischer Energie in Lösung geht. Nur für saure Elektrolyte lässt sich eine Übereinstimmung beider Reaktionen feststellen, während in neutralen Medien der chemische und der elektrochemische Prozess prinzipiell verschieden sein müssen.

Basel, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Synthese von 2,3- und 3,4-Dimethylfuran

von T. Reichstein und A. Grüssner.

(5. XII. 32.)

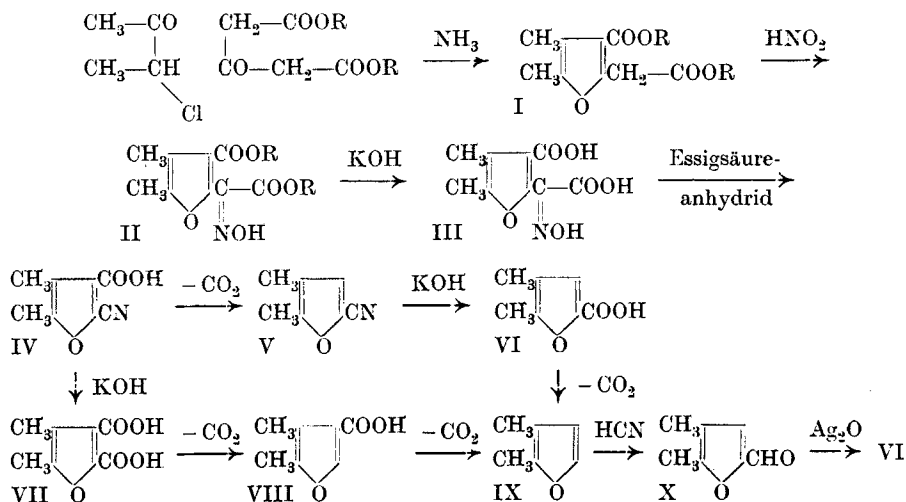
Vor kurzem wurde mitgeteilt¹⁾, dass die für Furane als charakteristisch angesehene grüne Fichtenspanreaktion bei höher methylierten Furanen rot bis rotviolett ausfällt, und zwar so, dass sie häufig von einer Pyrrolreaktion nicht unterschieden werden kann. Eine empirische Regel, wann rote und wann grüne Reaktion eintritt, konnte damals noch nicht gegeben werden, weil noch zwei wichtige Vertreter von Dimethylfuranen, nämlich die Körper IX und XIV fehlten. Vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese derselben.

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung von IX diente der jüngst beschriebene²⁾ Dicarbonester I. Der Abbau desselben über die Stufen II, III, IV, dann V, VI oder VII, VIII entspricht ganz dem bei Gewinnung des β -Methylfurans³⁾ angegebenen. Auch hier konnten die zwei zugehörigen isomeren Monocarbonsäuren VI und VIII erhalten werden, je nachdem ob aus IV zuerst Kohlendioxyd abgespalten (V) und dann verseift (VI), oder zuerst verseift (VII) und dann partiell Kohlendioxyd abgespalten (VIII) wurde. Hier-

¹⁾ Helv. 15, 1110 (1932). ²⁾ Helv. 15, 1115 (1932).

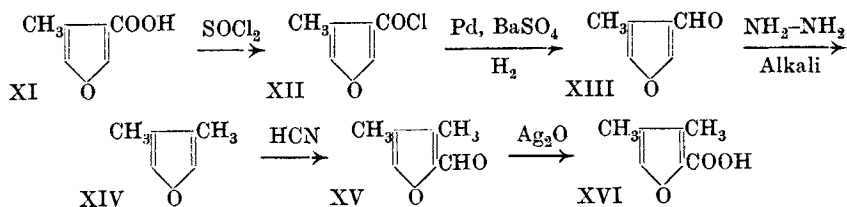
³⁾ I. J. Rinkes, R. 50, 1127 (1931); T. Reichstein und H. Zschokke, Helv. 14, 1270 (1931).

durch bestätigt sich die früher gefundene empirische Regel, dass bei Furancarbonsäuren die α -ständige Carboxylgruppe vor der β -ständigen abgespalten wird.



Das erhaltene 2,3-Dimethyl-furan (IX) gibt eine Fichtenspanreaktion, die im ersten Moment grünlich, dann aber fast sofort rotviolett wird. Mit Blausäure wird der Aldehyd X gebildet, der durch Oxydation mit Silberoxyd die Säure VI zurückliefert, wodurch die Konstitution bestätigt wird.

Das letzte noch unbekannte Isomere XIV war am schwierigsten zugänglich. Es wurde aus der Säure XI¹⁾ auf folgendem Wege erhalten:



also analog wie das 2,3,4-Trimethyl-furan²⁾ aus der homologen Säure, mit der einzigen Ausnahme, dass wir den Aldehyd XIII direkt aus dem Säurechlorid XII durch katalytische Reduktion nach *Rosenmund* gewannen³⁾. Die Ausbeute war jedoch auch auf diesem Wege ziemlich schlecht. Neben dem Aldehyd entstand, wie erwartet, etwas β -Methyl-furan. Das aus dem Aldehyd mit Hydrazin und Alkali nach *Wolff-Kishner* erhältliche 3,4-Dimethyl-furan gibt

¹⁾ Helv. 14, 1275 (1931).

²⁾ Helv. 15, 1105; 1112 (1932).

³⁾ Entsprechend gewannen *Gilman* und *Burner* den einfachen Furan- β -aldehyd nach einer vorläufigen Mitteilung, Am. Soc. 54, 3014 (1932).

eine rotviolette Fichtenspanreaktion, die allmählich fast rein blau wird. Mit Blausäure entsteht der Aldehyd XV und daraus durch Silberoxyd die Säure XVI, die letzte noch unbekannte Dimethylfuran-monocarbonsäure.

Da nun sämtliche methylierten Furane bekannt sind, lässt sich eine einfache Regel für die Fichtenspanreaktion geben. Blaugrün färben Furan und die monomethylierten Furane, die höher methylierten dagegen rotviolett. Die letztere Färbung tritt sofort auf, wenn eine freie α -Stelle vorhanden ist, sonst erst im Laufe von mehreren Minuten bis $\frac{1}{4}$ Stunde. Am undeutlichsten ist die Reaktion beim 2,5-Dimethylfuran. Andere Alkylgruppen verhalten sich, soweit bekannt, analog wie Methylgruppen. Bei Carbonsäuren dagegen ist die Färbung, falls überhaupt eine solche eintritt, bisher stets nur grün ausgefallen, unabhängig von der Anzahl Alkylsubstituenten.

Experimenteller Teil.

Diäthylester der 4,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure-2-essigsäure I.

Dieser Ester wurde genau entsprechend früherer Angabe¹⁾, bei Anwendung grösserer Mengen aber in etwas besserer Ausbeute erhalten. Nämlich 150 g Aceton-dicarbonester und 87 g Methylchloräthylketon gaben 29 g rohen Furanester (Sdp._{0,3 mm} 129—131°) sowie 10 g des entsprechenden Pyrrolderivates (Sdp._{0,3 mm} 165—168°, erstarrt krystallinisch, Smp. roh 63—67°). Der Furanester gab nach der Reinigung mit verdünnter Natronlauge 26 g reines Produkt, Sdp._{0,25 mm} 124° = 14% der Theorie.

Oxim des 4,5-Dimethyl-3-carbäthoxy-furyl-2-glyoxylsäure-äthylester II.

Eine Lösung von 2 g Natrium in 20 cm³ absolutem Alkohol wurde auf 0° abgekühlt und die Mischung von 22 g obigen Esters mit 7,2 g Äthylnitrit und 130 cm³ absolutem Äther langsam zulaufen gelassen. Da nach 20stündigem Stehen keine Krystallisation stattfand, wurden Äther und Alkohol abdestilliert, der Rückstand kurz auf dem Wasserbad erwärmt, mit Äther und verdünnter Natronlauge bei ständiger Gegenwart von Eis getrennt und die alkalische Schicht mit Kohlendioxyd gesättigt. Mit Äther wurden daraus nur 2—3 g Oximester gewonnen, welcher nicht krystallisierte. Die hinterbleibende Carbonatlösung wurde daher angesäuert und gab nun an Äther 14 g einer Säure ab, die sich als stickstoffhaltig erwies. Beide Teile wurden separat weiterbehandelt, gaben aber nach Verseifung und Verkochen mit Essigsäure-anhydrid identische Nitrilsäuren, so dass die Beschreibung für beide gilt. (Die carbonatlöslichen Teile waren somit bereits freie Oximsäure, die Verseifung war zu früh,

¹⁾ Helv. 15, 1115 (1932).

offenbar durch ungenügende Kühlung vor der Kohlendioxyd-Behandlung eingetreten.)

Oxim der 4,5-Dimethyl-3-carboxy-furyl-2-glyoxylsäure III.

Beide obengenannten Teile wurden mit überschüssiger wässriger Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, der entstandene Alkohol im Vakuum abgesaugt, die freie Oximsäure mit Salzsäure ausgefällt und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt.

4,5-Dimethyl-furan-2,3-dicarbonsäure-mononitril-2. IV.

Die obigen Oximsäuren wurden mit dem 3-fachen Gewicht an Essigsäure-anhydrid versetzt und vorsichtig erhitzt. Die Gasabspaltung setzte ziemlich heftig schon vor Erreichen des Siedepunktes ein und war so lebhaft, dass Kühlung notwendig war. Nachdem fast die theoretische Menge Gas (über Wasser aufgefangen) abgespalten war, wurde kurz zum Sieden erhitzt, das Essigsäure-anhydrid und der Eisessig im Vakuum möglichst abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Äther erschöpft. Die Nitrilsäure wurde zur Reinigung dem Äther mit verdünnter Soda-lösung vollständig entzogen, mit Salzsäure freigemacht und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp. 0.8 mm ca. 159° . Das Destillat erstarrte rasch und schmolz roh bei ca. $145\text{--}149^{\circ}$ korr. Aus Toluol 6,1 g fast weisse Krystalle, Smp. korr. $155\text{--}157^{\circ}$. Zur Analyse wurde nochmals aus Toluol umkrystallisiert. Smp. korr. $156\text{--}157^{\circ}$.

Analyse (H. Höski)

1,483 mg Subst. gaben $0,114 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (23° , 719 mm)

4,509 mg Subst. verbr. $2,675 \text{ cm}^3$ 0,01-n. Lauge

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ Ber. N 8,49% Äquiv.-Gew. 165,1

Gef. „ 8,39% „ „ 168,5

4,5-Dimethyl-furan-2-carbonsäure-nitril V.

3 g reine Nitril-carbonsäure IV wurden in einem *Ladenburg*-Kölbchen mit 0,7 g Kupferbronze und 7 cm^3 Chinolin gekocht¹⁾. Nach 20—30 Minuten waren 80% der theoretischen Menge Kohlendioxyd abgespalten (über Wasser aufgefangen) und die Gasentwicklung hörte auf. Die Temperatur des Metallbades wurde dann so gesteigert, dass das entstandene Nitril zusammen mit Chinolin bei ca. $200\text{--}215^{\circ}$ überdestillierte, bis schliesslich nur noch reines Chinolin übergang. Das Destillat wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Säure, dann mit Lauge gründlich neutral gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 1,5 g Nitril, Sdp. 11 mm $77\text{--}78^{\circ}$ (Ausbeute 68% der Theorie). Farbloses Öl von intensivem Nitrilgeruch, erstarrt in Kohlendioxyd-Äther krystallinisch.

¹⁾ *Shepard, Winslow und Johnson, Am. Soc. 52, 2083 (1930).*

4, 5-Dimethyl-furan-2-carbonsäure VI.

1,25 g obigen Nitrils wurden mit 2,5 g Kaliumhydroxyd in 3 cm³ Wasser gelöst und 10 cm³ Alkohol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht (bis kein Ammoniak mehr entwich). Nach Zusatz von etwas Wasser wurde der Alkohol vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Salzsäure übersättigt und die ausfallende Säure mit Äther gesammelt. Smp. roh 157—158° korr. Aus Benzol oder Toluol-Benzin zweimal umkrystallisiert rein weiss, Smp. korr. 158,5—159°. Fichtenspanreaktion langsam grün werdend. Die gesättigte wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)chlorid eine orange-braune Fällung, stärker tritt diese mit der Lösung der Säure in verdünntem Alkohol auf. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert. Ausbeute 0,8 g.

Analyse (Schöller, Berlin)

5,090 mg Subst. gaben 11,205 mg CO₂ und 2,610 mg H₂O

C₇H₈O₃ Ber. C 59,98 H 5,76%

Gef. „ 60,04 „ 5,74%

4, 5-Dimethyl-furan-2, 3-dicarbonsäure VII.

3 g reine Nitrilsäure IV wurden mit 10 cm³ 50-proz. Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung im Ölbad auf 140—150° erhitzt (2 Stunden). Nach dem Abkühlen wurde mit etwas Wasser versetzt, mit Salzsäure übersättigt und die ausfallende Dicarbonsäure erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Ausbeute etwas über 3 g. Smp. roh ca. 218° korr. unter Zersetzung. Ein Teil wurde zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert, Smp. korr. 252°, Zers., und im Hochvakuum sublimiert.

Analyse (A. Schöller, Berlin)

5,011 mg Subst. gaben 9,605 mg CO₂ und 1,990 mg H₂O

C₈H₈O₅ Ber. C 52,16 H 4,38%

Gef. „ 52,28 „ 4,44%

4, 5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure VIII.

3 g obiger Dicarbonsäure VII wurden in einem Glasrohr von ca. 50 cm Länge und ca. 15 mm Weite in einem Metallbad von ca. 250° erhitzt, bis fast die berechnete Menge Kohlendioxyd abgespalten war und die Gasentwicklung nachliess. Der Rohrinhalt wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei die Monocarbonsäure in weissen Krystallen überging, die mit Äther gesammelt wurden. Smp. korr. 130—131°. Umkrystallisieren aus Benzin änderte ihn nicht weiter. Ausbeute 1,7 g = 74% der Theorie. Fichtenspanreaktion langsam schwach grün. Mit Eisen(III)chlorid tritt, wenn eine Lösung der Säure in verdünntem Alkohol verwendet wird, eine hellgelbe Fällung auf, trotzdem es sich hier einwandfrei um eine β-Carbonsäure handelt, die gesättigte wässrige Lösung dagegen zeigt

keine deutliche Reaktion. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

Analyse (A. Brack)

3,480 mg Subst. gaben 7,60 mg CO₂ und 1,835 mg H₂O

C ₇ H ₈ O ₃	Ber. C 59,98	H 5,76%
	Gef. „ 59,56	„ 5,90%

2,3-Dimethyl-furan IX.

Sämtliche noch vorhandenen reinen Teile der Monocarbonsäuren VI und VIII, sowie der Dicarbonsäure VII, zusammen 2,1 g, wurden mit 0,6 g Kupferbronze und 6 g Chinolin decarboxyliert. 220—280° Badtemperatur. Das in einem kleinen Kölbchen aufgefangene leichtflüchtige Destillat wurde zunächst einmal über Calciumchlorid destilliert (bei 120 mm), hierauf so lange mit Kalium-Natrium-Legierung gekocht, bis diese vollständig blank blieb (Sdp._{720 mm} ca. 87°) und hierauf im Vakuum bei 115 mm davon abdestilliert, Sdp. 42° scharf. Ausbeute 0,9 g. Die Fichtenspanreaktion ist im ersten Moment grünlich, wird dann sofort rotviolett.

4,5-Dimethyl-furan-2-aldehyd X (4,5-Dimethyl-furfural).

0,7 g 2,3-Dimethyl-furan, 3 cm³ wasserfreie Blausäure und 20 cm³ absoluter Äther wurden bei —15° mit trockenem Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Unter Feuchtigkeitsausschluss wurde 3 Stunden bei —10°, dann 20 Stunden bei 20° stehengelassen, mit Sodalösung vorsichtig neutralisiert (bis Kongo rot, aber Lakmus auch noch rot färbte) und der gesamte Inhalt mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Auszüge mit verdünnter Natronlauge und Eis, dann mit Wasser gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 0,2 g Aldehyd, Sdp._{11 mm} ca. 87°. Anilinacetat färbt intensiv gelb.

Ein Teil wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd und verdünnter Natronlauge oxydiert. Die erhaltene Säure wurde aus wenig Benzol-Benzin umkrystallisiert und im Vakuum sublimiert. Smp. korr. 158,5—159,5°. Mischprobe mit 4,5-Dimethyl-furan-2-carbonsäure VI genau gleich.

Semicarbazon: Aus Alkohol farblose Nadeln, Smp. korr. 220,5—221,5°.

4-Methyl-furan-3-carbonsäure XI.

Die Herstellung der Säure geschah nach den früheren Angaben¹⁾ unter geringen Abweichungen.

60 g 4-Methyl-furan-3-carboxy-2-essigsäure-diäthylester wurden mit 20 g Äthylnitrit und 250 absolutem Äther bei 0° zu einer Lösung von 5,5 g Natrium in 60 cm³ absolutem Alkohol zulaufen gelassen. Das bald ausfallende Natriumsalz des Oximesters wurde

¹⁾ Helv. 14, 1270 (1931).

nach 24 Stunden abfiltriert und direkt mit überschüssigem Kali verseift. Erhalten wurden 42 g 4-Methyl-3-carboxy-2-glyoxylsäure-oxim.

52 g dieser Oxim-dicarbonsäure gaben, mit 120 g Essigsäureanhydrid verkocht, wie bei IV beschrieben, 37 g im Vakuum destilliertes (resp. sublimiertes) 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure-2-nitril. Sdp._{12 mm} ca. 180—200°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Toluol sofort rein, Smp. korrr. 203—205° unzersetzt.

35 g dieser reinen Nitril-carbonsäure gaben durch Verseifung 30 g aus Aceton-Toluol umkrystallisierte 4-Methyl-furan-2,3-dicarbonsäure. — Die partielle Decarboxylierung kann einfach durch Erhitzen ohne Zusatz auf ca. 240° geschehen oder unter Zusatz von etwas Chinolin (ohne Kupfer, dauert sehr lange). Zur Isolierung und Abtrennung lässt sich vorteilhaft die Eigenschaft der Monocarbonsäure benutzen, mit Wasserdampf, allerdings ziemlich schwer, flüchtig zu sein. Auch durch Vakuumsublimation lassen sich nicht zu grosse Mengen gut trennen. 14,5 g Dicarbonsäure gaben bei direktem Erhitzen 4,8 g reine Monocarbonsäure XI und ca. 5 g Gemisch von Dicarbonsäure mit wenig Monocarbonsäure zurück. 16,5 g Dicarbonsäure und 30 cm³ Chinolin brauchten mehrere Stunden bei 260° Badtemperatur, bis fast die berechnete Menge Gas abgespalten war, und gaben 6,6 g Monocarbonsäure und ähnlichen Rückstand wie oben. Die gesamten Rückstände nochmals decarboxyliert gaben noch 2 g. Ausbeute insgesamt 13,4 g ganz reine Säure, Smp. korrr. 138—139°.

4-Methyl-furan-3-carbonsäure-chlorid XII.

Für die Hydrierung musste ganz reines Chlorid hergestellt werden. 5 g Säure XI wurden mit 20 cm³ über Phosphorpentachlorid destilliertem Kohlenstofftetrachlorid übergossen und portionsweise in der Wärme mit 8,2 g Phosphorpentachlorid versetzt. Zum Schluss wurde so lange gekocht, bis klare Lösung eintrat und kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Tetrachlorkohlenstoff und Phosphoroxychlorid wurden im Vakuum abgesaugt, der Rückstand im Vakuum destilliert und nochmals im Widmer-Kolben scharf aufgefractioniert. Sdp._{11 mm} 59°. Ausbeute 4,4 g. Bei den Versuchen zeigte es sich, dass man einfacher Thionylchlorid verwenden kann; das so erhaltene Chlorid ist zur Hydrierung ebensogut verwendbar. Zu diesem Zweck wurden 5 g Säure mit 12 g Thionylchlorid (*Kahlbaum* reinst, wasserhell) im schief gestellten *Claisen*-Kolben unter Rückfluss gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert, der Rückstand im Vakuum destilliert und im *Widmer*-Kolben rektifiziert. Ausbeute 5,2 g. Sdp._{11 mm} 59°. Alle Destillationen wurden unter Vermeidung von Gummistopfen (mit Kork) ausgeführt.

4-Methyl-furan-3-aldehyd XIII.

In einem Bromierungskolben mit Rückflusskühler und auf den Boden reichendem Einleitungsrohr wurden 5,2 g Säurechlorid in 25 cm³ gereinigtem Xylol¹⁾ und 3 g Palladium-Bariumsulfat²⁾ versetzt und bei einer Badtemperatur von 150—155° mit einem gereinigten und scharf getrockneten Wasserstoffstrom von ca. 5 Blasen pro Sek. 10 Stunden lang reduziert. Der einer Bombe entnommene Wasserstoff passierte zunächst eine glühende Kupferspirale, dann eine Spiralgaswaschflasche mit starker Kalilauge, zwei ebensolche mit konz. Schwefelsäure und endlich ein grosses U-Rohr mit Phosphor-pentoxyd. Die aus dem Rückflusskühler entweichenden Dämpfe passierten eine Vorlage mit n. Natronlauge, die mit etwas Methylorange versetzt war, hierauf ein kurzes Calciumchlorid-Rohr und wurden schliesslich in einem Kölbchen, das auf — 80° gekühlt wurde, von leichtflüchtigen neutralen Bestandteilen befreit. (Alle Verbindungen bis zum Kolben Kork.)

Nach 10 Stunden waren 20 cm³ n. Lauge verbraucht = 58 % der Theorie. In dem — 80°-Kölbchen hatte sich etwas Flüssigkeit kondensiert, die rein grüne Fichtenspanreaktion gab und sich als Gemisch von β -Methyl-furan und Xylol erwies³⁾.

Zur Aufarbeitung wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert, bis nur noch wenig Krystalle der Ausgangssäure übergingen. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit Sodaauslösung von Säure befreit und auf der Maschine 3 Stunden mit 20 cm³ 35-proz. Bisulfitlösung geschüttelt. Nach dieser Zeit hatten sich weisse Krystalle abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gut ausgewaschen. Die durchgelaufene Bisulfitlösung wurde vom Äther und Xylol getrennt und durch Ausschütteln mit Äther von Resten Xylol usw. befreit. Hierauf wurde der feste Teil, in Wasser gelöst, zugefügt und nach Zusatz eines Überschusses an konz. Pottascheauslösung der in Freiheit gesetzte Aldehyd durch gründliches Ausschütteln mit Äther, unter Zusatz von weiteren Mengen Pottascheauslösung gewonnen, mit Wasser gewaschen und mit Sulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 1,35 g = 34 % der Theorie. Sdp._{11 mm} 55°. Zur Rückgewinnung der nicht reduzierten Säure wurde sowohl die Sodaauslösung als auch der Wasserdampfdestillationsrückstand mit

¹⁾ Zur Reinigung wurde das Xylol zunächst so oft mit kalter konz. Schwefelsäure geschüttelt, bis sich diese nicht mehr färbte, hierauf wurde mit Wasser, verdünnter Lauge und 50-proz. Kalilauge gewaschen. Mit Natrium unter Rückfluss gekocht und davon abdestilliert, unter Vermeidung von Gummizapfen.

²⁾ E. Schmidt, B. 52, 409 (1919); D.R.P. 252 136. Houben-Weyl, II, 500.

³⁾ Über K-Na destilliert und mit Blausäure wie üblich zum Aldehyd umgesetzt. Dieser mit Ag₂O oxydiert gab eine Säure vom Smp. 134—136° korr. aus Toluol-Benzin. Mischprobe mit Elsholtziasäure 135—137°.

Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Erhalten 1,5 g Säure. Berücksichtigt man diese, so beträgt die Ausbeute 52% der Theorie.

Ein zweiter Versuch mit 4,6 g Chlorid wurde 12 Stunden laufen gelassen und gab 1,2 g Aldehyd (= 34,2%) und 0,7 g Säure zurück.

Semicarbazon aus Alkohol, dann nochmals aus Alkohol plus Wasser Smp. kor. 217—218°, Zers. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

Analyse (*M. Furter*)

1,772 mg Subst. gaben 0,395 cm³ N₂ (21,5°, 733 mm)

C₇H₉O₂N₃ Ber. N 25,14 Gef. N 24,92%

Um sicher zu sein, dass der Aldehyd wirklich die ihm zugeschriebene Konstitution besitzt, wurden ca. 50 mg mit frisch gefälltem Silberoxyd und verdünnter Natronlauge zur Säure oxydiert. Krystalle aus Benzol-Pentan, im Vakuum sublimiert, Smp. kor. 138—139°. Mischprobe mit Ausgangssäure XI ebenso.

3,4-Dimethyl-furan XIV

3 g Hydrazinhydrat wurden in 3 cm³ Wasser gelöst und unter Kühlung die Lösung von 1,9 g Aldehyd XIII in 2 cm³ Methylalkohol zugetropft. Nach 15 Minuten wurden mit fester Pottasche versetzt und gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Pottasche getrocknet und gab beim Verdampfen und Evakuieren des Rückstandes 2,2 g Hydrazon. Smp. abgepresst 44—45°.

Das Hydrazon wurde in einem Destillier-Kölbchen mit trockenem, aus 3 g Natrium bereiteten Natrium-methylat innig vermischt (besser wäre weniger Methylat in Methanol gewesen) und im Metallbad allmählich bis 220° erhitzt. In der auf — 80° gekühlten Vorlage hatten sich einige cm³ Flüssigkeit angesammelt. Es wurde mit festem Calciumchlorid versetzt, um den Methylalkohol möglichst zu binden und im Vakuum unter Vorschaltung einer — 80° Vorlage abgesaugt. Da eine glatte Trennung vom Methanol so nicht möglich war, wurde der Inhalt in einem kleinen Scheidetrichter mit ges. wässriger Calciumchlorid-Lösung zweimal ausgeschüttelt und die kleine Menge obenaufschwimmender Substanz in einem kleinen *Claisen*-Kölbchen so lange mit Kalium-Natrium-Legierung gekocht, bis diese blank blieb, das davon bei 125 mm Druck bei 49° Abdestillierte wurde nochmals mit Kalium-Natrium-Legierung gekocht. Sdp. _{720 mm} ca. 94°; bei der Vakuumdestillation gingen unter 125 mm Druck bei 49° 0,5 g über. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Die Fichtenspanreaktion ist sofort rot, bald violett, später blau werdend. Mit verdünnter Lösung fast rein blau, besonders nach dem Abwaschen des Spanes mit Wasser.

3,4-Dimethyl-furan-2-aldehyd XV (3,4-Dimethyl-furfuro!).

0,5 g 3,4-Dimethyl-furan wurden, wie bei X beschrieben, mit Blausäure umgesetzt. Erhalten 0,1 g Aldehyd, Sdp. _{11 mm} ca. 84° (nicht genau bestimmt).

3,4-Dimethyl-furan-2-carbonsäure.

Zur Charakterisierung wurde der Aldehyd mit Silberoxyd und einer Spur Natronlauge zur Säure oxydiert. Die Säure wurde zur Reinigung im Hochvakuum sublimiert und aus Toluol-Benzin umkrystallisiert. Zur Analyse wurde nochmals im Vakuum sublimiert. Smp. korr. 156—158°. Mischprobe mit der fast gleichhoch schmelzenden Säure VI ca. 130°.

Analyse (*M. Furter*)

3,459 mg. Subst. gaben 7,59 mg CO₂ und 1,80 mg H₂O

C₇H₈O₃ Ber. C 59,98 H 5,76%

Gef. „ 59,85 „ 5,82%

Zürich, Lab. für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. techn. Hochschule.

Contribution au problème de la solvation:

Détermination des rayons d'ions dissous

par R. Flatt et A. Jordan.

(7. XII. 32).

L'un de nous a eu l'occasion de déterminer les solubilités des perchlorates de potassium, de rubidium et de césium dans des mélanges d'eau et d'alcool¹⁾. Les résultats suivants ont été obtenus.

Tableau I.

Solubilité des perchlorates alcalins à 25° dans des mélanges d'eau et d'alcool, en molécules-grammes par 1000 cm³ de dissolvant.

I	II eau	III Alcool à 42,5% (= alcool à 50% en volume)	IV Alcool à 67,9% (= alcool à 75% en volume)
KClO ₄	0,1486	0,0528	0,0196
RbClO ₄	0,0688	0,0260	0,00955
CsClO ₄	0,0848	0,0350	0,0136

¹⁾ Flatt, Studie über Hydratation und Löslichkeit. Thèse, Zurich 1923.